

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-356316

(43)Date of publication of application : 13.12.2002

(51)Int.Cl.

C01B 31/02  
B01J 19/08

(21)Application number : 2001-167340

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 01.06.2001

(72)Inventor : ANAZAWA KAZUNORI  
WATANABE HIROYUKI  
SHIMIZU MASAOKI

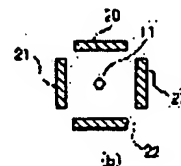
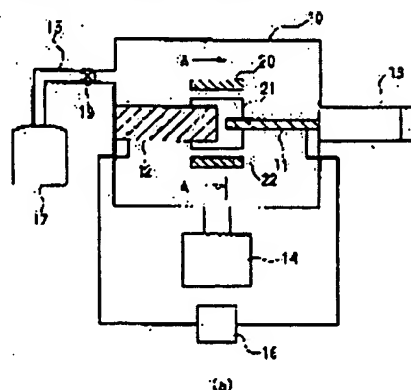
## (54) APPARATUS AND METHOD FOR PRODUCING CARBON STRUCTURES

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an apparatus and a method for producing carbon structures being able to synthesize industrially and efficiently the carbon structures such as a high purity fullerene, a high purity carbon nanotube and the like from an amorphous carbon or a graphite particle or the like at low cost.

SOLUTION: The apparatus for producing carbon structures is equipped with at least two electrodes 11, 12 where their tips are opposite each other and a power source 18 which supplies voltage between the electrodes 11, 12 to generate discharge plasma at a discharging area between the electrodes 11, 12.

Furthermore, the apparatus is equipped with magnetic field generating means 20-23 where a magnetic field having magnetic lines to multiple directions or a parallel component to a progressing direction of discharging current can be formed. The method for producing carbon structures comprises using the above operation.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] This invention relates to the manufacturing installation and the manufacture method for manufacturing the carbon structures, such as a carbon nanotube and fullerene.

[0002]

[Description of the Prior Art] The carbon nanotube discovered in the fullerene which makes representation C<sub>60</sub> discovered in 1985, or 1991 attracts attention as an allotrope of different new carbon from graphite, amorphous carbon, and a diamond, in order that the carbon matter till then may show different unique electronic physical properties.

[0003] For example, the fullerene represented by C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> has many classes besides them, and many carbon atoms are arranged at a spherical basket type, and it constitutes one molecule. Moreover, since fullerene is meltable to organic solvents, such as benzene, handling nature is good, and since not only the property as a superconductor or a semiconductor but the optical high organic-functions effect is shown, the application as an electrophotography sensitive material is also considered. Furthermore, an element of a different kind is doped inside fullerene, or the effective physical properties as high-performance material are discovered by giving various chemistry functional groups outside.

[0004] On the other hand, like fullerene, it is the new material which used only carbon as the configuration element, having a function as the optical organic-functions effect, a semiconductor material, etc. is discovered, and an activity in each field of electronic industry is desired by the carbon nanotube. Especially a carbon nanotube is that the method (chirality) of atomic arrangement changes slightly, and since it can become a semiconductor and a conductor, its expectation as the low dimension electric conduction material and switching element of nano meter size is also high. Moreover, it is observed also as the electron source and hydrogen storage material of a field emission mold, and also the utilization as a probe of a tunnel electron microscope or an atomic force microscope is tried.

[0005] Conventionally, it is known that fullerene and a carbon nanotube can be manufactured by the method by plasma discharge of the arc discharge which used the resistance heating method and the carbon rod as the raw material, the laser ablation method, the chemical-vapor-deposition method (CVD method) using acetylene gas, etc. However, by methods, such as arc discharge and laser ablation, about the detailed mechanism by which fullerene and a carbon nanotube are generated, there are various arguments and the interpretation even with current [ unific ] is not made.

[0006] About manufacture of fullerene or a carbon nanotube, various methods have been examined for the purpose of large quantity composition. The resistance heating method devised in the first stage was a method of heating graphite and evaporating it, by contacting the head of two graphite in rare gas, and making the current of several 10A to hundreds A energize. However, since it is very difficult to obtain the sample of a gram unit by this method, in current, it is hardly used.

[0007] An arc discharge method is what a graphite rod etc. is used for cathode and an anode plate, and causes arc discharge in rare gas, such as helium and Ar, and is the method of compounding fullerene and

a carbon nanotube. By the arc plasma by arc discharge, temperature rises to about 4000 degrees C or more, and, as for an anode plate point, the point of an anode plate generates evaporation and a lot of carbon radicals. This carbon radical serves as soot containing fullerene or a carbon nanotube, and deposits on the wall of cathode or equipment. If nickel compound, an iron compound, etc. are included in an anode plate, it can act as a catalyst and the carbon nanotube of a single wall can be produced efficiently.

[0008] The laser ablation method is a method of irradiating a pulse laser like an YAG laser at graphite, generating the plasma on a graphite front face, and producing fullerene and a carbon nanotube. The feature of this method is that fullerene and a carbon nanotube with comparatively high purity are obtained compared with the describing [ above ] arc discharge method.

[0009] By the chemical-vapor-deposition method, the fullerene and the carbon nanotube of a high grade can be manufactured by the chemical decomposition reaction of material gas, using acetylene gas and methane as a raw material. Recently, the chemical treatment of the fluorine compound is carried out, and the method of manufacturing a carbon nanotube efficiently by electron beam irradiation etc. is also discovered.

[0010] In an arc discharge method, the temperature at the head of a graphite rod rises to about 4000 degrees C, and a carbon radical, carbon ion, and a neutral particle are emitted so much because the electron which exists so much in an arc plasma, and ion will collide with the graphite rod by the side of an anode plate if a graphite rod is used as an electrode. These are considered that it adheres to cathode or a chamber (wall of equipment), or a carbon nanotube is generated in the process which carries out the reattachment to an anode plate side. However, in an arc plasma, by the collision with the ion and electron which were excited, since the complicated chemical reaction has occurred variously, it is difficult to control the amount and kinetic energy of carbon ion to stability, and with fullerene and a carbon nanotube, a lot of amorphous carbon particles and graphite particles will generate simultaneously, and will become those intermingled soot.

[0011] Therefore, when it is going to use fullerene and a carbon nanotube industrially, purification separation of fullerene or a carbon nanotube is needed. Since especially a carbon nanotube does not melt into a solvent, about the purification, technique, such as a centrifuge method, an oxidation style, ultrafiltration, and an electrophoresis method, is proposed. However, since the physical property and chemical property of amorphous carbon, a graphite particle, and \*\* used as a carbon nanotube and an impurity are almost equal, the separation purification method which removes an impurity thoroughly is not established. Moreover, in order to pass through many purification processes, in the purification process, yield falls extremely or there is a problem of alkali metal etc. and the organic substance mixing with the surfactant used for reverse as a dispersant. In order to solve this technical problem, in the synthetic phase of a carbon nanotube, to compound the carbon nanotube with which the high grade possible carbon nanotube, i.e., a graphite particle, amorphous carbon, etc., is not intermingled is desired.

[0012] As mentioned above, although graphite is used as an electrode in case fullerene and a carbon nanotube are produced by the arc discharge method, by arc discharge, this electrode serves as an arc plasma containing radicals, such as C<sup>+</sup>, C, and C<sub>2</sub>, evaporates, and serves as the source of fullerene or a carbon nanotube. However, it is also the source of a graphite particle or amorphous carbon simultaneously. The details do not understand on what kind of conditions the arc plasma containing radicals, such as C<sup>+</sup>, C, and C<sub>2</sub>, becomes a graphite particle, amorphous carbon and fullerene; and a carbon nanotube at the time of cathode deposition. The trouble of high-grade-izing [ in / carbon nanotube / with which high grade-ization is desired the following / the former ] is described.

[0013] The example for which, as for composition of the high grade carbon nanotube in an arc discharge method, Journet and others compounded the single wall carbon nanotube which is about 80% of purity is reported (C. Journet et.al, Nature Vol.388, p.756-758). However, still as purity, it is not enough and carbon nanotube composition of higher purity is desired.

[0014] As for the laser ablation method, high grade-ized composition of a single wall carbon nanotube is reported (A. Thess et.al, Nature Vol.273, p.483-487). However, by the laser ablation method, only a

little carbon nanotube is obtained, but effectiveness is bad and leads to high cost-ization of a carbon nanotube. Moreover, as purity, it has only been about 70 - 90%, and it cannot be said that it is high enough.

[0015] Since it is dependent on the chemical reaction which occurs in pyrolysis processes, such as methane used as a raw material, in a chemical-vapor-deposition method, it is possible to manufacture a nanotube with high purity. However, by the chemical-vapor-deposition method, the growth rate of a carbon nanotube is very low, effectiveness is bad, and industrial utilization is difficult. Moreover, as compared with that by which the structure of the manufactured nanotube was compounded by the arc discharge method or the laser ablation method, there are many defects etc. and they are imperfect.

[0016]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, let it be a technical problem for this invention to solve the trouble of the above-mentioned Prior art. It aims at specifically offering the manufacturing installation and the manufacture method of the carbon structure which can compound industrially the carbon structures, such as fullerene of a high grade with low high impurity concentration, such as amorphous carbon and a graphite particle, and a carbon nanotube, by low cost efficiently.

[0017]

[Means for Solving the Problem] Generally, if discharge plasma is produced all over a magnetic field, by interaction of discharge plasma and a magnetic field, a charged particle will be shut up all over a magnetic field, and a mean free path of a charged particle will become long. Therefore, a probability of collision of charged particles improves and concentration of a particle without regards to reactions, such as a neutral particle, falls.

[0018] this invention persons hit on an idea of the carbon structure of a high grade with low high impurity concentration, such as amorphous carbon and a graphite particle, being efficiently compoundable industrially with low cost by applying this technique to manufacture of the carbon structures, such as fullerene and a carbon nanotube, to a header and this invention. That is, this invention is [0019]. <1> Two electrodes with which the latest section counters at least, and a power supply which impresses voltage to inter-electrode [ said. ] in order to generate discharge plasma to this inter-electrode discharge field, A magnetic field which is the manufacturing installation of the preparation \*\*\*\*\* structure and has line of magnetic force of the many directions at least to a generation field of said discharge plasma further, Or it is the manufacturing installation of the carbon structure characterized by having a magnetic field generating means to form a magnetic field which has an parallel component to a travelling direction of the discharge current.

[0020] <2> Discharge plasma generated by said discharge field is the manufacturing installation of the carbon structure given in <1> characterized by being an arc plasma.

[0021] <3> It is the manufacturing installation of the carbon structure given in <1> characterized by for said magnetic field generating means consisting of two or more permanent magnets and/or electromagnets which have been arranged so that said discharge field may be surrounded along a travelling direction of said discharge current, and for all these permanent magnets and/or electromagnets making the same pole counter said discharge field, and being arranged, or <2>.

[0022] <4> Said magnetic field generating means consists of four or more permanent magnets and/or electromagnets which have been arranged so that said discharge field may be surrounded along a travelling direction of said discharge current, and an adjacent permanent magnet and/or an adjacent electromagnet are the manufacturing installation of the carbon structure given in <1> characterized by making a different pole by turns counter said discharge field, and being arranged, or <2>. [ even ]

[0023] <5> It is the manufacturing installation of the carbon structure given in <1> characterized by said magnetic field generating means consisting of one or two coils which make a travelling direction of said discharge current an abbreviation medial axis, or <2>.

[0024] <6> Flux density in the latest section edge of an electrode made to generate discharge plasma between said two electrodes which counters is the manufacturing installation of the carbon structure given in any 1 of <1>- <5> characterized by being less than [ more than 10-5T1T ].

[0025] <7> Discharge current density at the time of discharge plasma production is the manufacturing

installation of the carbon structure given in any 1 of <1>- <6> characterized by being less than [ more than 0.05A/mm<sup>2</sup>15A/mm<sup>2</sup> ] to the latest aspect product of an electrode which generates discharge plasma.

[0026] <8> Voltage impressed to said electrode according to said power supply is the manufacturing installation of the carbon structure given in any 1 of <1>- <7> characterized by being less than [ more than 1V30V ].

[0027] <9> Voltage impressed to said electrode according to said power supply is the manufacturing installation of the carbon structure given in any 1 of <1>- <8> characterized by being direct current voltage.

[0028] <10> The latest aspect product of cathode is the manufacturing installation of the carbon structure given in <9> characterized by being below the latest aspect product of an anode plate between said two electrodes which counters.

[0029] <11> It is the manufacturing installation of the carbon structure given in any 1 of <1>- <10> characterized by coming to hold said discharge field and said electrode in a well-closed container at least.

[0030] <12> It is the manufacturing installation of the carbon structure given in <11> characterized by coming to have a controlled atmosphere means by which a pressure and/or a type of gas of an ambient atmosphere in said well-closed container can be adjusted.

[0031] <13> Construction material of said electrode is the manufacturing installation of the carbon structure with the electrical resistivity given in any 1 of 0.01 or more ohm-cm of matter of 10 or less ohm-cm, and <1>- <12> which comes out and is characterized by a certain thing, including carbon or carbon.

[0032] <14> It is the manufacture method of the carbon structure which said inter-electrode discharge field is made to generate discharge plasma, and manufactures the carbon structure by impressing voltage to inter-electrode [ which the latest section counters / two ], and is the manufacture method of the carbon structure characterized by to form in a generation field of said discharge plasma at least a magnetic field which has line of magnetic force of the many directions, or a magnetic field which has an parallel component to a travelling direction of the discharge current.

[0033] <15> Discharge plasma generated by said discharge field is the manufacture method of the carbon structure given in <14> characterized by being an arc plasma.

[0034] <16> As said discharge field is surrounded along a travelling direction of said discharge current, it is the manufacture method of the carbon structure given in <14> characterized by forming said magnetic field because all make the same pole counter said discharge field and arrange two or more permanent magnets and/or electromagnets, or <15>.

[0035] <17> As said discharge field is surrounded along a travelling direction of said discharge current, it is the manufacture method of the carbon structure given in <14> characterized by forming said magnetic field because adjacent things make a different pole by turns counter said discharge field and they arrange two or more permanent magnets and/or electromagnets, or <15>.

[0036] <18> It is the manufacture method of the carbon structure given in <14> characterized by forming said magnetic field by arranging one or two coils which make a travelling direction of said discharge current an abbreviation medial axis, or <15>.

[0037] <19> Flux density in the latest section edge of an electrode made to generate discharge plasma between said two electrodes which counters is the manufacture method of the carbon structure given in any 1 of <14>- <18> characterized by being less than [ more than 10-5T1T ].

[0038] <20> Discharge current density at the time of discharge plasma production is the manufacture method of the carbon structure given in any 1 of <14>- <19> characterized by being less than [ more than 0.05A/mm<sup>2</sup>15A/mm<sup>2</sup> ] to the latest aspect product of an electrode which generates discharge plasma.

[0039] <21> Voltage impressed to said electrode is the manufacture method of the carbon structure given in any 1 of <14>- <20> characterized by being less than [ more than 1V30V ].

[0040] <22> Voltage impressed to said electrode is the manufacture method of the carbon structure

given in any 1 of <14>- <21> characterized by being direct current voltage.

[0041] <23> The latest aspect product of cathode is the manufacture method of the carbon structure given in <22> characterized by being below the latest aspect product of an anode plate between said two electrodes which counters.

[0042] <24> It is the manufacture method of the carbon structure given in any 1 of <14>- <23> characterized by for construction material of said electrode being matter containing carbon or carbon, and the electrical resistivity being below 0.01 or more ohm-cm 10ohm and, and cm.

[0043] <25> A pressure of an ambient atmosphere of said discharge field is the manufacture method of the carbon structure given in any 1 of <14>- <24> characterized by 0.01Pa or more being 510 or less kPa.

[0044] <26> An ambient atmosphere of said discharge field is the manufacture method of the carbon structure given in any 1 of <14>- <25> characterized by being a gas ambient atmosphere containing gas of at least 1 chosen from air, helium, an argon, a xenon, neon, nitrogen, and hydrogen.

[0045] <27> It is the manufacture method of the carbon structure given in any 1 of <14>- <26> characterized by including gas which consists of carbon-containing material further in an ambient atmosphere of said discharge field.

[0046] In addition, in this invention, the carbon structure points out a thing of the carbonaceous structure which has the predetermined molecular structure except impurities, such as amorphous carbon and a graphite particle, and, specifically, means a carbon nanotube, fullerene, and a thing that contains these in the structure.

[0047]

[Embodiment of the Invention] The details of this invention are explained below. This invention is impressing voltage to inter-electrode [ which the latest section counters / two ], makes said inter-electrode discharge field generate the discharge plasma, and is characterized by forming a predetermined magnetic field in said discharge field in the manufacturing installation and the manufacture method of the carbon structure of manufacturing the carbon structure. Here, a predetermined magnetic field is the magnetic field which has the line of magnetic force of the many directions at least to the generation field of said discharge plasma, or a magnetic field which has an parallel component to the travelling direction of the discharge current.

[0048] Since the discharge plasma containing radicals, such as C<sup>+</sup>, C, and C<sub>2</sub>, is shut up all over a magnetic field by generating the discharge plasma all over a predetermined magnetic field, the probability of collision of the charged particle in the discharge plasma improves, and what can raise the generation effectiveness of the carbon structure now is presumed. Consequently, according to this invention, it becomes possible to reduce the amorphous carbon used as an impurity, and a graphite particle.

[0049] Drawing 1 (a) is type section drawing showing an example of the manufacturing installation of the carbon structure of this invention, and drawing 1 (b) is an A-A cross section in drawing 1 (a). Two electrodes with which the manufacturing installation of the carbon structure shown in drawing 1 has been arranged in the reaction container (chamber) 10 which is a well-closed container and with which the latest section counters (cathode 11 and anode plate 12), The mobile 13 which can slide cathode 11 possible [ adjustment of the gap of cathode 11 and an anode plate 12 ], the power supply 18 which impresses voltage between cathode 11 and an anode plate 12, the vacuum pump 14 which can decompress the pressure of the ambient atmosphere in the reaction container 10, the gas bomb 17 which holds desired gas, and the introductory pipe 15 which opens between the gas bomb 17-reaction containers 10 for free passage -- and The controlled atmosphere means which consists of a bulb 19 whose closing motion of the free passage condition is enabled, since -- it is characterized by having arranged permanent magnets 20-23 further, to the manufacturing installation of the carbon structure by the usual discharge plasma constituted, so that said discharge field may be surrounded along the travelling direction of said discharge current. That is, when voltage is impressed between cathode 11 and an anode plate 12, a predetermined magnetic field is formed with permanent magnets 20-23 to the discharge field between the cathode 11 which the discharge plasma generates, and an anode plate 12.

[0050] As a predetermined magnetic field formed, the perimeter is surrounded with the line of magnetic force of the \*\* many directions, the magnetic field space used as a state of obstruction and \*\* line of magnetic force serve as a travelling direction of said discharge current, and abbreviation parallel, and, specifically, the magnetic field space which will be in the condition that motion of the charged particle in the discharge plasma was regulated by line of magnetic force is mentioned. When four permanent magnets are used like this example, the magnetic field of the mode of former \*\* can be formed.

[0051] \*\* The perimeter is surrounded with the line of magnetic force of the many directions, and the example of the magnetic field space used as a state of obstruction is shown in drawing 2. Drawing 2 is drawing showing the condition of the line of magnetic force at the time of defining a magnetic pole about the permanent magnets 20-23 in drawing 1 (b), and the south pole and the void section show [ the black painting section ] N pole in each permanent magnets 20-23. Line of magnetic force is shown by the curve of a continuous line. In addition, no modes the line of magnetic force shown in drawing 2 is assumed to be are shown, and only the typical thing is shown.

[0052] All the permanent magnets 20-23 make the south pole counter said discharge field, and it arranges drawing 2 (a). In this case, it repels mutually each other's line of magnetic force emitted towards said discharge field from each permanent magnets 20-23, and the field shown by A will be in the condition of having been surrounded with the line of magnetic force of the many directions.

[0053] Permanent magnets 21 and 23 make N pole the south pole counter said discharge field, respectively, and permanent magnets 20 and 22 arrange drawing 2 (b). That is, an adjacent permanent magnet makes a different pole by turns counter said discharge field, and is arranged. In this case, the field which it converges the line of magnetic force emitted towards said discharge field from each permanent magnets 20-23 on an adjacent permanent magnet, and is shown by A will be in the condition of having been surrounded with the line of magnetic force of the many directions.

[0054] As mentioned above, if the magnetic field of the many directions acts on the field which is shown by A according to the mode shown in drawing 2 (a) and drawing 2 (b) and the discharge plasma is generated in the field A concerned, motion of the charged particle in said discharge plasma will be presumed to be what is regulated in the space between cathode 11-anode plate 12. Thus, if the carbon structure is manufactured, the carbon structure of a high grade with low high impurity concentration is efficiently compoundable by low cost industrially.

[0055] Formation of the magnetic field of this mode can be formed by using two or more permanent magnets, and is not necessarily limited to four pieces. What is necessary is to arrange so that said discharge field may be surrounded using three pieces or five flat-surface permanent magnets or more, to make both crevices counter and just to arrange in the former "mode in which all the permanent magnets make the same pole counter said discharge field, and it arranges it", for example, even if it is two pieces when a curved-surface-like permanent magnet is used. moreover, the maximum of the number of a permanent magnet -- as long as -- there is nothing. Furthermore, in drawing 2 (a), although considered as the mode which the south pole is made to counter said discharge field, and arranges it, if all are the same poles, they do not have a problem, namely, it is good also as making N pole counter said discharge field, and arranging it.

[0056] although it becomes indispensable [ it is indispensable that they are even pieces since an adjacent permanent magnet needs to change a pole by turns in the latter "mode in which an adjacent permanent magnet makes a different pole by turns counter said discharge field, and arranges it", and / the number of permanent magnets ] since it is necessary to surround said discharge field with line of magnetic force that they are four or more pieces -- a maximum -- as long as -- there is nothing.

[0057] As an example of others of the mode of \*\* of the above and a predetermined magnetic field, the mode which generates the discharge plasma in the inner hole of the permanent magnet of a cylindrical shape is mentioned, for example. As mentioned above, although the mode of \*\* of a predetermined magnetic field was explained using the permanent magnet, even if it is not limited to a permanent magnet and it uses an electromagnet, and the both sides of a permanent magnet and an electromagnet are used for the magnet to be used, it is not cared about.

[0058] The mode of \*\* of the predetermined magnetic field formed is explained. \*\* The example of



magnetic field space in which line of magnetic force serves as a travelling direction of said discharge current and abbreviation parallel, and motion of the charged particle in the discharge plasma will be in the condition of having been regulated by line of magnetic force is shown in drawing 3. Drawing 3 (a) is the perspective diagram showing the condition of the line of magnetic force formed when voltage is impressed to the coil 26 of the electromagnet 28 which twists a coil 26 around the cylinder object 24, and is obtained. Drawing 3 (b) It is the perspective diagram showing the condition of the line of magnetic force formed when voltage is impressed to the coils 26a and 26b which were made to estrange the electromagnets 28a and 28b obtained similarly on the same axle, have arranged them, and were twisted around each cylinder objects 24a and 24b. Line of magnetic force is shown by the curve of a continuous line and a dashed line. In addition, no modes the line of magnetic force shown in drawing 3 is assumed to be are shown, and only the part is shown only for the typical thing also about each line of magnetic force.

[0059] In the mode of drawing 3 (a), line of magnetic force will be in the condition of penetrating the interior of the cylinder object 24. That is, in the cylinder object 24 interior, it is the bunch of the line of magnetic force of abbreviation parallel. It is thought that the discharge plasma can be shut up all over a magnetic field by making the discharge plasma generate inside the cylinder object 24, and making the sense of the line of magnetic force of the cylinder object 24 interior and the travelling direction of said discharge current mostly in agreement.

[0060] the mode of drawing 3 (b) -- setting -- line of magnetic force -- the cylinder objects 24a and 24b -- while it will be in the condition of penetrating each interior, a synthetic magnetic field is formed in both gap. a synthetic magnetic field -- the cylinder objects 24a and 24b -- although the line of magnetic force which penetrated each interior goes straight on as it is, the interior of a cylinder object of another side is penetrated and some line of magnetic force is leaked very much from the space between cylinder object 24a and 24b, it will be in the condition that one coil is formed. That is, in the space between cylinder object 24a and 24b, it is the bunch of the line of magnetic force of abbreviation parallel. It is thought that the discharge plasma can be shut up all over a magnetic field by making the discharge plasma generate in the space between cylinder object 24a and 24b, and making the sense of the line of magnetic force of the space between cylinder object 24a and 24b and the travelling direction of said discharge current mostly in agreement.

[0061] The sense of the line of magnetic force in the space between the cylinder object 24 interior or cylinder object 24a, and 24b and the travelling direction of said discharge current do not have the need of making it thoroughly in agreement. Even if it does not make it thoroughly in agreement, the magnetic field which can shut up the discharge plasma all over a magnetic field should just be formed. However, if both not much large angle is taken, since an electrode may be destroyed from the relation of the magnetic field-electric-field-force, it is desirable to consider as the range which is 0 degree - 30 degrees, and it is more desirable to consider as the range which is 0 degree - 10 degrees.

[0062] Moreover, what is necessary is just to be able to shut up the discharge plasma all over a magnetic field, even if the travelling direction of said discharge current does not lap with the medial axis of said magnetic field thoroughly. However, if the discharge plasma is made to generate in the place which was far apart from the medial axis of a magnetic field too much, since the rectilinear-propagation nature of the discharge plasma will be spoiled, it is desirable for the shaft of the travelling direction of the discharge current to come to less than 20% of location to the distance from the medial axis of a magnetic field to "cylinder object 24 inner surface" or "extension of cylinder object 24a and 24b inner surface." In addition, although the travelling direction of the discharge current originally is not fixed in order that the discharge plasma may generate on the basis of the part of the arbitration within the flat surface when the electrode latest section is a flat surface, in this invention, it is considered that the line which connects the centers of the latest section of two electrodes which counter is the shaft of the travelling direction of the discharge current.

[0063] For example, the mode which generates the discharge plasma in the inner hole of this electromagnet is mentioned, using the electromagnet of a toroidal mold as an example of others of the mode of \*\* of the above and a predetermined magnetic field.

[0064] As a class of discharge plasma, although an arc plasma, the glow plasma, etc. are mentioned, in order to manufacture the carbon structures, such as fullerene and a carbon nanotube, efficiently, considering as an arc plasma is desirable. Moreover, although fullerene and a carbon nanotube can be selectively manufactured by controlling various conditions, such as a pressure of the ambient atmosphere in said well-closed container, the example which mainly manufactures a carbon nanotube is explained in the following explanation.

[0065] Next, the example of manufacture of the carbon structure by the manufacturing installation of the carbon structure shown in drawing 1 is explained. Although the reaction container (chamber) 10 is a well-closed container of a cylindrical shape (it arranges so that both cylindrical bases may come for right and left on a drawing) and its stainless steel is desirable as the construction material also in a metal, an aluminum alloy, a quartz, etc. are suitable. Moreover, a configuration may not be limited to a cylindrical shape, either and a desired configuration is sufficient as a core box etc. Furthermore, in making the ambient atmosphere of a discharge field into the ambient atmosphere of atmospheric pressure and air and making the carbon structure adhere on the outskirts of the latest section of cathode 11, the reaction container 10 is indispensable, and there is, or it does not have the need that the reaction container 10 is a well-closed container. [ no ]

[0066] In the reaction container 10, the cathode 11 and the anode plate 12 which are two electrodes with which the latest section counters are arranged. When the construction material of the reaction container 10 has conductivity, such as a metal, at this time, the reaction container 10, cathode 11, and an anode plate 12 are fixed in the condition of having been insulated electrically. In addition, as arrangement of two electrodes 11 and 12, as shown in drawing 1 (a), both shaft is made in agreement, and a predetermined angle is given to the shaft of two electrodes 11 and 12, and it does not matter as a condition which the latest sections are made to approach except that it considers as the condition of having countered thoroughly. When "the latest section counters" in this invention is said, it considers as the concept which contains also in this latter. Of course, it is desirable to consider as the mode of the former shown in drawing 1 (a).

[0067] Arrangement of electrodes 11 and 12 can realize discharge of arc discharge with stable making it the opposed face of cathode 11 and an anode plate 12 become parallel etc., and that of composition of the efficient carbon structure is possible. As construction material of two electrodes 11 and 12, although carbon is desirable, if the electrical resistivity is the 0.01 or more ohm-cm matter of 10 or less (0.01 or more ohm-cm 1 or less ohm-cm [ Preferably ]) ohm-cm, it can use suitably, including carbon.

[0068] A cylindrical shape is desirable, although it is not restricted and a cylindrical shape, an rectangular pipe form, and \*\*\*\*\* are mentioned especially as a configuration of two electrodes 11 and 12. Moreover, especially as a diameter (when the latest section is circular and there is, it is the projected area diameter of the same area) of the latest section of two electrodes 11 and 12, although not restricted, 1mm or more 100mm or less is desirable. [ no ]

[0069] It is desirable for the latest aspect product of cathode 11 to be below the latest aspect product of an anode plate 12 between two electrodes 11 and 12 which counter. By making the latest aspect product of cathode 11 below into the latest aspect product of an anode plate 12, the purity of the carbon structure obtained improves further. As both surface ratio (the latest aspect product of the latest aspect product / anode plate 12 of cathode 11), being referred to as 0.1-0.9 is desirable, and being referred to as 0.2-0.5 is more desirable.

[0070] In order to stabilize discharge, it is also desirable to carry out water cooling of the electrodes 11 and 12, and to suppress lifting of electrode temperature. It is desirable to use a metal with high thermal conductivity, especially copper for the supporter (un-illustrating) of electrodes 11 and 12 to carry out water cooling of the electrodes 11 and 12.

[0071] The ambient atmosphere in the reaction container 10 is made into the condition of a request of the ambient atmosphere of a discharge field by adjusting suitably with the controlled atmosphere means which consists of a vacuum pump 14, a gas bomb 17, an introductory pipe 15, and a bulb 19. After being able to decompress or pressurize the inside of the reaction container 10 with a vacuum pump 14 and specifically decompressing the inside of the reaction container 10 with a vacuum pump 14, a bulb

19 can be opened and it can consider as a desired gas ambient atmosphere by sending in in the reaction container 10 through the introductory pipe 15 from the gas bomb 17 which holds desired gas. Of course, to consider as the ambient atmosphere of atmospheric pressure and air, this controlled atmosphere actuation is not required.

[0072] As a vacuum pump 14, a rotary pump, a diffusion pump, or a turbo molecular pump is mentioned.

[0073] The ambient atmosphere in the reaction container 10 (namely, ambient atmosphere of a discharge field.) the following -- the same : As a pressure, although what is necessary is just 510 or less kPa 0.01Pa or more, it is desirable that it is [ 0.1Pa or more ] 105 or less kPa, and it is more desirable that it is [ 13Pa or more ] 70 or less kPa. This pressure, then the carbon nanotube of a high grade can be manufactured. Moreover, if a pressure lower than the above-mentioned pressure range is chosen, the fullerene of a high grade is generable.

[0074] Although especially the controlled atmosphere in the reaction container 10 is not restricted, air, helium, an argon, a xenon, neon, nitrogen and hydrogen, or these mixed gas is desirable. What is necessary is to exhaust the reaction container 10 interior with a vacuum pump 14, and just to introduce gas after that from the gas bomb 17 which holds desired gas to a predetermined pressure, in introducing desired gas.

[0075] In this invention, the gas which consists of carbon-containing material further into the ambient atmosphere in the reaction container 10 can also be included. In this case, it is good also as an ambient atmosphere of only the gas which consists of carbon-containing material, and the gas which consists of carbon-containing material may be introduced into [ above-mentioned various ] a gas ambient atmosphere. By including the gas which consists of carbon-containing material in an ambient atmosphere, the carbon structure of unique structure which is manufactured in the below-mentioned example 5 can be manufactured. This carbon structure makes a carbon nanotube a medial axis, and the carbonaceous structure grows up to be the surroundings.

[0076] As usable carbon-containing material, although not limited, inorganic substance [ , such as ketones; petroleum; gasoline; carbon monoxides /, such as an alcohols; acetone, /, such as hydrocarbons; ethanol such as ethane, methane a propane and a hexane, a methanol, and propanol, and a carbon dioxide, ]; etc. is mentioned, and an acetone, ethanol, and a hexane are desirable especially.

[0077] If magnetism may be produced, anythings can use the permanent magnets 20-23 as a magnetic field generating means. It may replace with a permanent magnet like previous statement, and an electromagnet may be used. The configuration shown in drawing 2 and drawing 3 like previous statement as a predetermined magnetic field to form is mentioned. In the equipment of drawing 1 , two kinds of magnetic fields, (a) of drawing 2 and (b), can be chosen.

[0078] moreover, the inside of line of magnetic force [ in / on the predetermined magnetic field to form and / said discharge field ] -- the shaft (namely, an electrode 11, the travelling direction of the discharge current formed among 12) of electrodes 11 and 12, and abbreviation -- when that more parallel components are included manufactures a carbon nanotube, it can obtain what has high purity and is desirable. That is, if it says by drawing 2 , the magnetic field shown in (a) is more desirable than (b). In this example, it considered as arrangement of drawing 2 (a).

[0079] The discharge plasma is made to generate between two electrodes 11 and 12 in the manufacturing installation of the carbon structure of drawing 1 to which conditions were set as mentioned above by impressing voltage between an electrode 11 and 12 according to a power supply 18. When performing arc discharge, contact arc processing may be performed in advance of arc discharge. After contact arc processing contacts an electrode 11 and 12 comrades and impresses voltage, electrodes 11 and 12 are detached to a fixed inter-electrode distance with a mobile 13, and the processing which generates the discharge plasma is said. By this processing, the stable discharge plasma is acquired ease and promptly.

[0080] Although a direct current or an alternating current is sufficient as an electrode 11 and the voltage impressed among 12, when much more improvement in purity of the carbon structure obtained is desired, its direct current is more desirable. In addition, in impressing an alternating current, there is no

distinction of an anode plate and cathode in electrodes 11 and 12.

[0081] It is desirable that the discharge current density at the time of discharge plasma production is less than [ more than 0.05A/mm<sup>2</sup> 15A/mm<sup>2</sup> ] to the latest aspect product of an electrode which generates the discharge plasma, and it is more desirable that it is less than [ more than 1A/mm<sup>2</sup> 25A/mm<sup>2</sup> ]. Here, "the electrode made to generate the discharge plasma" points out an electrode with the latest smaller aspect product, when the voltage which points out and impresses cathode when the voltage to impress is a direct current is an alternating current (the same about other conventions [ Setting to this invention. ]).

[0082] As voltage impressed to electrodes 11 and 12 according to a power supply 18, it is desirable that it is less than [ more than 1V 30V ], and it is more desirable that it is less than [ more than 15V 25V ]. Since the point of an electrode 12 is consumed, an electrode 11 and the distance between 12 change with discharge during discharge. It is desirable by adjusting suitably change of such an electrode 11 and the distance between 12 with a mobile 13 to control so that an electrode 11 and the voltage between 12 become fixed.

[0083] As impression time amount of voltage, it is desirable that 180 or less seconds takes 3 seconds or more, and it is more desirable that 60 or less seconds takes 5 seconds or more. Applied voltage is not stabilized in less than 3 seconds, and if the purity of the carbon structure obtained may fall and 180 seconds is exceeded, the magnetic field intensity of permanent magnets 20-23 falls with the radiant heat of the discharge plasma, or since it may disappear, it is not desirable respectively.

[0084] In the latest section edge of the electrode made to generate the discharge plasma as flux density in a predetermined magnetic field between two electrodes 11 and 12 which counter, it is desirable that it is less than [ more than 10-5T 1T ]. If it is difficult for flux density to form an effective magnetic field less than [ 10-5T ] and it exceeds 1T, since it may become difficult to make the permanent magnets 20-23 made to generate a magnetic field approach the interior of equipment to the generation field of the discharge plasma, and to arrange, it is not desirable respectively. As this flux density, by considering as less than [ more than 10-4T 10-2T ], since stable discharge breaks out, the carbon structure (especially carbon nanotube) is efficiently generable.

[0085] If the discharge plasma is made to generate between an electrode 11 and 12 as mentioned above, carbon will secede from electrode 11 front face, this will react, and the carbon structures, such as fullerene and a carbon nanotube, will be generated. The produced carbon structure is deposited on the latest section front face of cathode 11 or its circumference, and a pan at reaction container 10 wall.

[0086] About the carbon nanotube deposited on the latest section front face of cathode 11 at drawing 4, the cross-section photography photograph observed with the scanning electron microscope is shown (one 5000 times the scale factor of this). This cross-section photography photograph photos the cross section in the surface photography photograph ( drawing 5 ) taken in the below-mentioned example 1. In addition, some errors have produced the scale factor of a photograph with the degree of the enlargement of a photograph (setting in various scanning electron microscope photographs hereafter the same). In the photograph of drawing 4, the bottom is the latest section (outside of a photography screen) of cathode 11, and the sediment which contains a carbon nanotube upward has accumulated. In the photograph of drawing 4, the carbon nanotube is reflected to the thin line.

[0087] The carbon nanotube obtained by the manufacturing installation thru/or the manufacture method of the carbon structure of this invention is concentrated near the maximum surface so that it may understand with the photograph of drawing 4. The massive bodies which appear under the carbon nanotube near the maximum surface are imagined to be impurities, such as amorphous carbon. Therefore, what is necessary is just to grind the carbon nanotube near the maximum surface physically, in order to obtain the carbon nanotube of a high grade eventually.

[0088] The carbon structure of a high grade can be manufactured extremely, using plasma discharge irradiation, such as low cost manufacture easily and arc discharge, as mentioned above according to this invention. When obtaining especially a carbon nanotube, the purity can be made into 95% or more of thing according to conditions.

[0089]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention concretely, this invention is not

restricted to these examples.

(Example 1) In the example 1, the carbon nanotube was manufactured using the manufacturing installation of the carbon structure shown in drawing 1. The conditions of each concrete configuration are as follows.

[0090] - Reaction container 10: Cylinder container chamber made from stainless steel. The diameter of 210mm, a length of 380mm.

- Cathode 11: Cylindrical shape graphite rod with an outer diameter of 5mm (99.9% or more of purity)

- Anode plate 12: Cylindrical shape graphite rod with an outer diameter of 15mm (99.9% or more of purity)

- Mobile 13: What made cathode 11 possible movable with the stepping motor. Moreover, it adjusts so that an electrode 11 and 12 distance may be kept constant at the time of plasma discharge.

- Power supply 18: The power supply and permanent magnets 20-23 for welding: 8mm in 100mm long, 100mm wide, and thickness and four permanent magnets made from a ferrite are arranged as shown in drawing 2 (a). The minimum distance of the permanent magnets which counter is 108mm. The flux density in the latest section edge of cathode 11 is 7mT(s).

[0091] The carbon nanotube was manufactured using the above manufacturing installation. The inside of the reaction container 10 was not decompressed, but operated it with the air of 101.325kPa (one atmospheric pressure). In order to perform arc discharge between an electrode 11 and 12, contact arc processing was performed and between an electrode 11 and 12 was detached 0.5mm - about 3mm after discharge starting in the beginning. Voltage impressed according to the power supply 18 was made into the direct current voltage of 18V. Under the above conditions, arc discharge was performed for about 1 minute. The current value was 40A and the discharge current density to the latest aspect product of cathode 11 was 2.0A/mm<sup>2</sup>.

[0092] Cathode 11 was observed by ejection after discharge, and the latest section of the was observed with the scanning electron microscope. The Hitachi scanning electron microscope S-4500 was used for scanning electron microscope observation (setting to other scanning electron microscope observation the same). By scanning electron microscope observation, the carbon nanotube of a high grade was generating to the abbreviation 3mmx3mm very large field.

[0093] The scanning electron microscope photography photograph of the field which the above-mentioned carbon nanotube is generating in the latest section front face of cathode 11 is shown in drawing 5 (one 20000 times the scale factor of this). The carbon nanotube manufactured by this invention has very few contents of an impurity, and the scanning electron microscope photography photograph of drawing 5 shows that it is a high grade very much. The scanning electron microscope photography photograph of drawing 5 showed that it was 99% or more, when the purity was estimated. In addition, the cross-section photography photograph at this time is as being shown in drawing 4 like previous statement.

[0094] (Example 1 of a comparison) In the example 1, permanent magnets 20-23 have not been arranged, but except having not formed a magnetic field, it discharged on the same conditions with the example 1, using the same equipment for all, and the carbon nanotube was manufactured.

[0095] Like the example 1 after discharge, when cathode 11 was observed by ejection and the latest section of the was observed with the scanning electron microscope, the carbon nanotube was not formed extremely locally.

[0096] The local scanning electron microscope photography photograph of a field in the latest section front face of cathode 11 which the above-mentioned carbon nanotube is generating is shown in drawing 6 (one 20000 times the scale factor of this). As the scanning electron microscope photography photograph of drawing 6 showed, it was that in which both impurities have accumulated also in the field which the carbon nanotube is generating, and purity and yield are substantially inferior compared with an example 1.

[0097] (Example 2) In the example 1, except arrangement of permanent magnets 20-23 having been shown in drawing 2 (b), it discharged on the same conditions with the example 1, using the same equipment for all, and the carbon nanotube was manufactured. At this time, the flux density in the latest

section edge of cathode 11 was 7mT(s).

[0098] Like the example 1 after discharge, when cathode 11 was observed by ejection and the latest section of the was observed with the scanning electron microscope, compared with the example 1, the carbon nanotube of a high grade was generating to the field of about 10 micrometer around despite the narrow field.

[0099] The scanning electron microscope photography photograph of the field which the above-mentioned carbon nanotube is generating in the latest section front face of cathode 11 is shown in drawing 7 (one 20000 times the scale factor of this). In the field which the carbon nanotube is generating, there are few contents of an impurity and the scanning electron microscope photography photograph of drawing 7 shows that it is the carbon nanotube of a high grade.

[0100] (Example 3) In the example 1, except having decompressed the inside of the reaction container 10 to 53kPa(s) with the vacuum pump 14, it discharged on the same conditions with the example 1, using the same equipment for all, and the carbon nanotube was manufactured.

[0101] the place which observed cathode 11 by ejection and observed the latest section of the with the scanning electron microscope like the example 1 after discharge -- about 2mm thing around -- the carbon nanotube of a high grade was generating to the large field.

[0102] The scanning electron microscope photography photograph of the field which the above-mentioned carbon nanotube is generating in the latest section front face of cathode 11 is shown in drawing 8 (one 20000 times the scale factor of this). In the field which the carbon nanotube is generating, there are few contents of an impurity and the scanning electron microscope photography photograph of drawing 8 shows that it is the carbon nanotube of a high grade.

[0103] (Example 4) In the example 1, the air in the reaction container 10 was exhausted with the vacuum pump 14, nitrogen was introduced from the gas bomb 17, except having considered as the nitrogen-gas-atmosphere mind of pressure 51kPa, it discharged on the same conditions with the example 1, using the same equipment for all, and the carbon nanotube was manufactured.

[0104] the place which observed cathode 11 by ejection and observed the latest section of the with the scanning electron microscope like the example 1 after discharge -- about 2mm thing around -- the carbon nanotube of a high grade was generating to the large field.

[0105] The scanning electron microscope photography photograph of the field which the above-mentioned carbon nanotube is generating in the latest section front face of cathode 11 is shown in drawing 9 (one 20000 times the scale factor of this). In the field which the carbon nanotube is generating, there are few contents of an impurity and the scanning electron microscope photography photograph of drawing 9 shows that it is the carbon nanotube of a high grade.

[0106] (Example 5) In the example 1, the air in the reaction container 10 was exhausted with the vacuum pump 14, the acetone was introduced from the gas bomb 17, except having considered as the acetone ambient atmosphere of pressure 40kPa, it discharged on the same conditions with the example 1, using the same equipment for all, and the carbon structure was manufactured.

[0107] like the example 1 after discharge, when cathode 11 was observed by ejection and the latest section of the was observed with the scanning electron microscope, the carbon structure of a high grade was generating to the very large field of about 3mm around. This carbon structure makes a carbon nanotube a medial axis, and the carbonaceous structure grows up to be the surroundings.

[0108] The scanning electron microscope photography photograph of the field which the above-mentioned carbon structure is generating in the latest section front face of cathode 11 is shown in drawing 10 (one 10000 times the scale factor of this). In the field which the carbon structure is generating, there are few contents of an impurity and the scanning electron microscope photography photograph of drawing 10 shows that it is the carbon structure of a high grade.

[0109] (Example 6) In the example 1, except having arranged two permanent magnets of a cylindrical shape similar to the configuration shown in drawing 3 (b) instead of permanent magnets 20-23 on electrodes 11 and 12 and the same axle around electrodes 11 and 12, respectively, and having formed the magnetic field, it discharged on the same conditions with the example 1, using the same equipment for all, and the carbon structure was manufactured. At this time, the flux density in the latest section

edge of cathode 11 was 18mT(s).

[0110] Like the example 1 after discharge, when cathode 11 was observed by ejection and the latest section of the was observed with the scanning electron microscope, the carbon nanotube of a high grade was generating to the 1.2mmx300micrometer field.

[0111] The scanning electron microscope photography photograph of the field which the above-mentioned carbon nanotube is generating in the latest section front face of cathode 11 is shown in drawing 11 (one 10000 times the scale factor of this). In the field which the carbon nanotube is generating, there are few contents of an impurity and the scanning electron microscope photography photograph of drawing 11 shows that it is the carbon nanotube of a high grade very much.

[0112]

[Effect of the Invention] As explained above, according to this invention, the manufacturing installation and the manufacture method of the carbon structure which can compound industrially the carbon structures, such as fullerene of a high grade with low high impurity concentration, such as amorphous carbon and a graphite particle, and a carbon nanotube, by low cost efficiently can be offered. Although the manufacturing installation and the manufacture method of the carbon structure of this invention are simple for the configuration, since the effect is very large, industrial usefulness is very high.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

## [Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Drawing 1 is drawing showing an example of the manufacturing installation of the carbon structure of this invention, (a) is type section drawing and (b) is an A-A cross section in (a).

[Drawing 2] Drawing 2 is drawing showing the condition of the line of magnetic force at the time of defining a magnetic pole about the permanent magnet in drawing 1 (b), (a) is drawing showing the condition that all the permanent magnets 20-23 made the south pole counter said discharge field, and it arranged it, and (b) is drawing showing the condition that the adjacent permanent magnet made a different pole by turns counter a discharge field, and arranged it.

[Drawing 3] It is drawing showing the example of the magnetic field space which line of magnetic force serves as a travelling direction of said discharge current, and abbreviation parallel, and will be in the condition of having regulated motion of the charged particle in the discharge plasma in the direction of line of magnetic force. (a) is the perspective diagram showing the condition of the line of magnetic force formed when voltage is impressed to the coil of an electromagnet, and is the perspective diagram showing the condition of the line of magnetic force formed when (b) makes an electromagnet estrange on the same axle, and has arranged it and voltage is impressed to the coil of each electromagnet.

[Drawing 4] In an example 1, it is the cross-section photography photograph (scale factor: 5000 times) observed with the scanning electron microscope about the carbon nanotube deposited on the latest section front face of cathode.

[Drawing 5] In an example 1, it is the scanning electron microscope photography photograph (scale factor: 20000 times) of the field which the above-mentioned carbon nanotube is generating in the latest section front face of an electrode.

[Drawing 6] In the example 1 of a comparison, it is the scanning electron microscope photography photograph (scale factor: 20000 times) of the field which the above-mentioned carbon nanotube is generating in the latest section front face of an electrode.

[Drawing 7] In an example 2, it is the scanning electron microscope photography photograph (scale factor: 20000 times) of the field which the above-mentioned carbon nanotube is generating in the latest section front face of an electrode.

[Drawing 8] In an example 3, it is the scanning electron microscope photography photograph (scale factor: 20000 times) of the field which the above-mentioned carbon nanotube is generating in the latest section front face of an electrode.

[Drawing 9] In an example 4, it is the scanning electron microscope photography photograph (scale factor: 20000 times) of the field which the above-mentioned carbon nanotube is generating in the latest section front face of an electrode.

[Drawing 10] In an example 5, it is the scanning electron microscope photography photograph (scale factor: 10000 times) of the field which the above-mentioned carbon nanotube is generating in the latest section front face of an electrode.

[Drawing 11] In an example 6, it is the scanning electron microscope photography photograph (scale factor: 20000 times) of the field which the above-mentioned carbon nanotube is generating in the latest



section front face of an electrode.

[Description of Notations]

10 Reaction Container

11 Cathode (Electrode)

12 Anode Plate (Electrode)

13 Mobile

14 Vacuum Pump

15 Introductory Pipe

17 Gas Bomb

18 Power Supply

19 Bulb

20-23 Permanent magnet

24, 24a, 24b Cylinder object

26, 26a, 26b Coil

28, 28a, 28b Electromagnet

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**


---

[Claim(s)]

[Claim 1] A manufacturing installation of the carbon structure characterized by having a magnetic field generating means to be the manufacturing installation of the carbon structure characterized by providing the following, and to form in a generation field of said discharge plasma further a magnetic field which has line of magnetic force of the many directions, or a magnetic field which has an parallel component to a travelling direction of the discharge current at least Two electrodes with which the latest section counters at least A power supply which impresses voltage to inter-electrode [ said ] in order to generate discharge plasma to this inter-electrode discharge field

[Claim 2] A manufacturing installation of the carbon structure according to claim 1 to which discharge plasma generated by said discharge field is characterized by being an arc plasma.

[Claim 3] A manufacturing installation of the carbon structure according to claim 1 or 2 characterized by for said magnetic field generating means consisting of two or more permanent magnets and/or electromagnets which have been arranged so that said discharge field may be surrounded along a travelling direction of said discharge current, and for all these permanent magnets and/or electromagnets making the same pole counter said discharge field, and being arranged.

[Claim 4] A manufacturing installation of the carbon structure according to claim 1 or 2 characterized by for said magnetic field generating means consisting of four or more permanent magnets and/or electromagnets which have been arranged so that said discharge field may be surrounded along a travelling direction of said discharge current, and for an adjacent permanent magnet and/or an adjacent electromagnet making a different pole by turns counter said discharge field, and arranging them. [ even ]

[Claim 5] A manufacturing installation of the carbon structure according to claim 1 or 2 characterized by said magnetic field generating means consisting of one or two coils which make a travelling direction of said discharge current an abbreviation medial axis.

[Claim 6] A manufacturing installation of the carbon structure given in any 1 of claims 1-5 to which flux density in the latest section edge of an electrode made to generate discharge plasma between said two electrodes which counters is characterized by being less than [ more than 10-5T1T ].

[Claim 7] A manufacturing installation of the carbon structure given in any 1 of claims 1-6 to which discharge current density at the time of discharge plasma production is characterized by being less than [ more than 0.05A/mm215A/mm2 ] to the latest aspect product of an electrode which generates discharge plasma.

[Claim 8] A manufacturing installation of the carbon structure given in any 1 of claims 1-7 to which voltage impressed to said electrode according to said power supply is characterized by being less than [ more than 1V30V ].

[Claim 9] A manufacturing installation of the carbon structure given in any 1 of claims 1-8 to which voltage impressed to said electrode according to said power supply is characterized by being direct current voltage.

[Claim 10] A manufacturing installation of the carbon structure according to claim 9 to which the latest

aspect product of cathode is characterized by being below the latest aspect product of an anode plate between said two electrodes which counters.

[Claim 11] A manufacturing installation of the carbon structure given in any 1 of claims 1-10 characterized by coming to hold said discharge field and said electrode in a well-closed container at least.

[Claim 12] A manufacturing installation of the carbon structure according to claim 11 characterized by coming to have a controlled atmosphere means by which a pressure and/or a type of gas of an ambient atmosphere in said well-closed container can be adjusted.

[Claim 13] Construction material of said electrode contains carbon or carbon, and the electrical resistivity is the manufacturing installation of 0.01 or more ohm-cm of matter of 10 or less ohm-cm, and the carbon structure given in any 1 of claims 1-12 which come out and are characterized by a certain thing.

[Claim 14] A manufacture method of the carbon structure which is the manufacture method of the carbon structure which said inter-electrode discharge field is made to generate discharge plasma, and manufactures the carbon structure by impressing voltage to inter-electrode [ which the latest section counters / two ], and is characterized by to form in a generation field of said discharge plasma at least a magnetic field which has line of magnetic force of the many directions, or a magnetic field which has an parallel component to a travelling direction of the discharge current.

[Claim 15] A manufacture method of the carbon structure according to claim 14 that discharge plasma generated by said discharge field is characterized by being an arc plasma.

[Claim 16] A manufacture method of the carbon structure according to claim 14 or 15 characterized by forming said magnetic field because all make the same pole counter said discharge field and arrange two or more permanent magnets and/or electromagnets so that said discharge field may be surrounded along a travelling direction of said discharge current.

[Claim 17] A manufacture method of the carbon structure according to claim 14 or 15 characterized by forming said magnetic field because adjacent things make a different pole by turns counter said discharge field and they arrange two or more permanent magnets and/or electromagnets so that said discharge field may be surrounded along a travelling direction of said discharge current.

[Claim 18] A manufacture method of the carbon structure according to claim 14 or 15 characterized by forming said magnetic field by arranging one or two coils which make a travelling direction of said discharge current an abbreviation medial axis.

[Claim 19] A manufacture method of the carbon structure given in any 1 of claims 14-18 to which flux density in the latest section edge of an electrode made to generate discharge plasma between said two electrodes which counters is characterized by being less than [ more than 10-5T1T ].

[Claim 20] A manufacture method of the carbon structure given in any 1 of claims 14-19 to which discharge current density at the time of discharge plasma production is characterized by being less than [ more than 0.05A/mm215A/mm2 ] to the latest aspect product of an electrode which generates discharge plasma.

[Claim 21] A manufacture method of the carbon structure given in any 1 of claims 14-20 to which voltage impressed to said electrode is characterized by being less than [ more than 1V30V ].

[Claim 22] A manufacture method of the carbon structure given in any 1 of claims 14-21 to which voltage impressed to said electrode is characterized by being direct current voltage.

[Claim 23] A manufacture method of the carbon structure according to claim 22 that the latest aspect product of cathode is characterized by being below the latest aspect product of an anode plate between said two electrodes which counters.

[Claim 24] A manufacture method of the carbon structure given in any 1 of claims 14-23 to which construction material of said electrode is matter containing carbon or carbon, and the electrical resistivity is characterized by 0.01 or more ohm-cm being 10 or less ohm-cm.

[Claim 25] A manufacture method of the carbon structure given in any 1 of claims 14-24 to which a pressure of an ambient atmosphere of said discharge field is characterized by 0.01Pa or more being 510 or less kPa.

[Claim 26] A manufacture method of the carbon structure given in any 1 of claims 14-25 characterized by being the gas ambient atmosphere in which an ambient atmosphere of said discharge field contains gas of at least 1 chosen from air, helium, an argon, a xenon, neon, nitrogen, and hydrogen.

[Claim 27] A manufacture method of the carbon structure given in any 1 of claims 14-26 characterized by including gas which consists of carbon-containing material further in an ambient atmosphere of said discharge field.

---

[Translation done.]

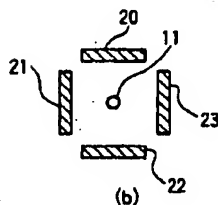
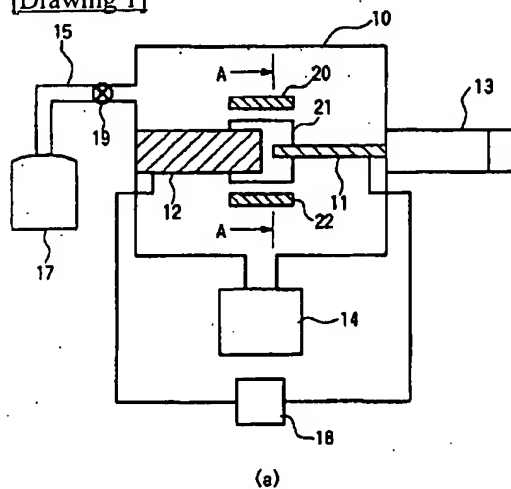
## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

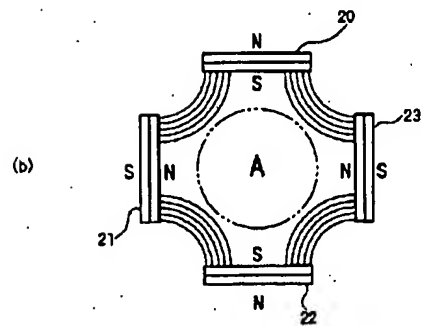
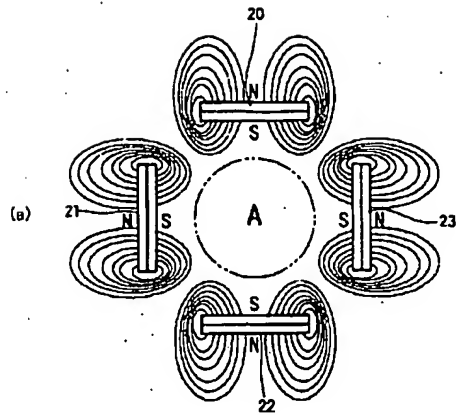
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

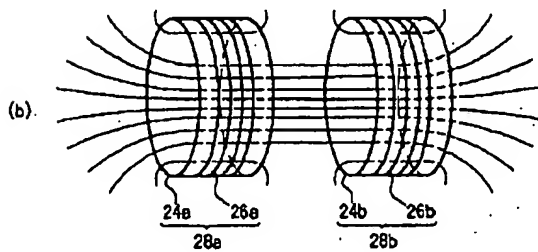
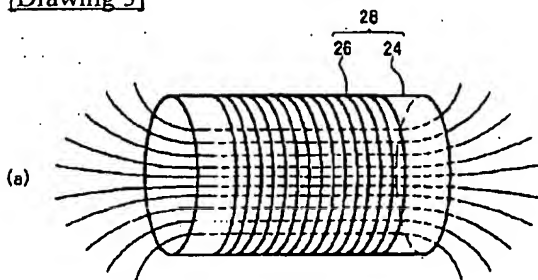
[Drawing 1]



[Drawing 2]

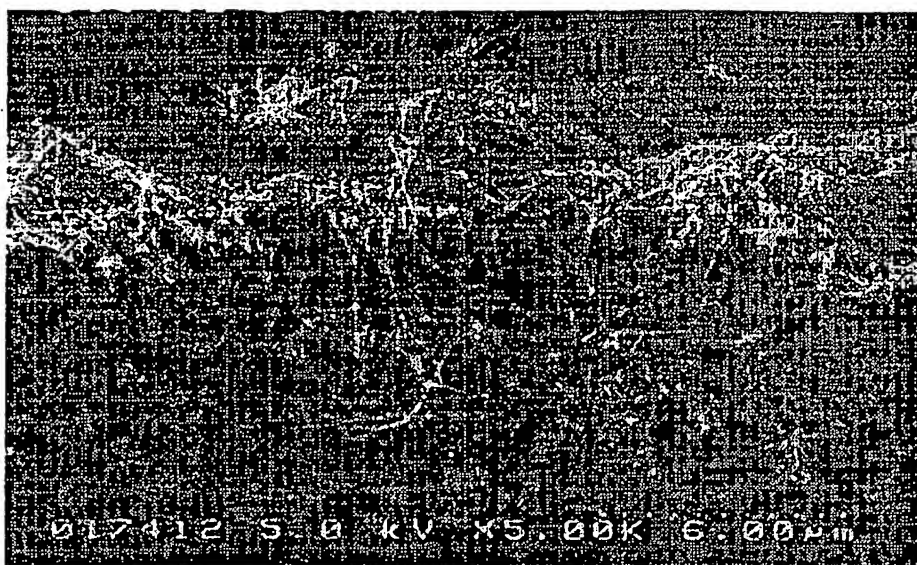


[Drawing 3]

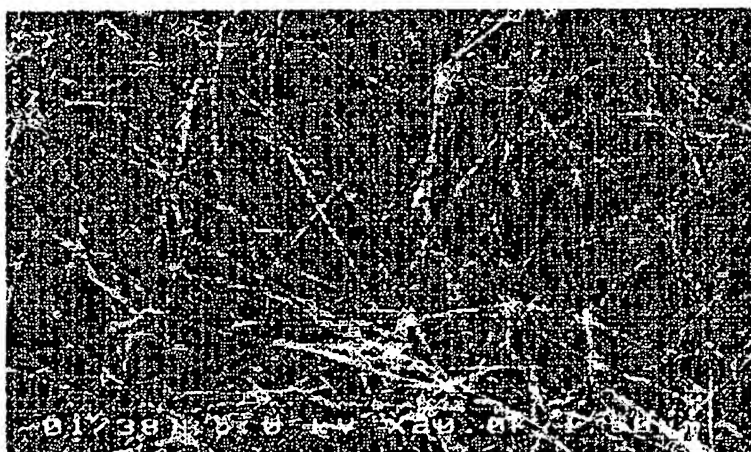


[Drawing 4]

## 陰極断面SEM写真

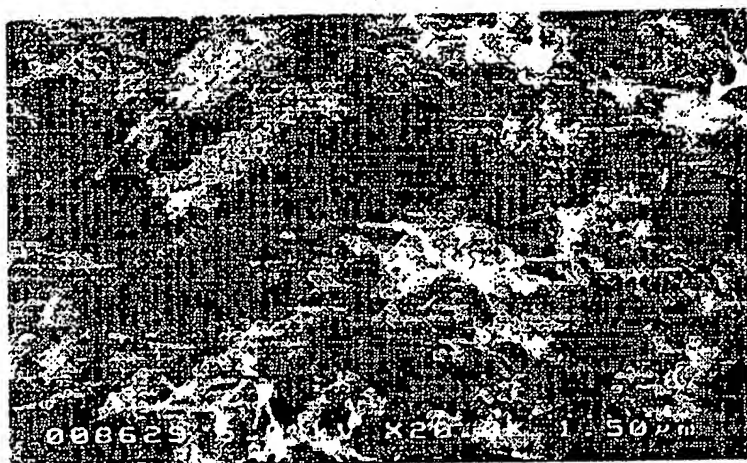


[Drawing 5]  
実施例 1



[Drawing 6]

比較例 1 (磁場なし)



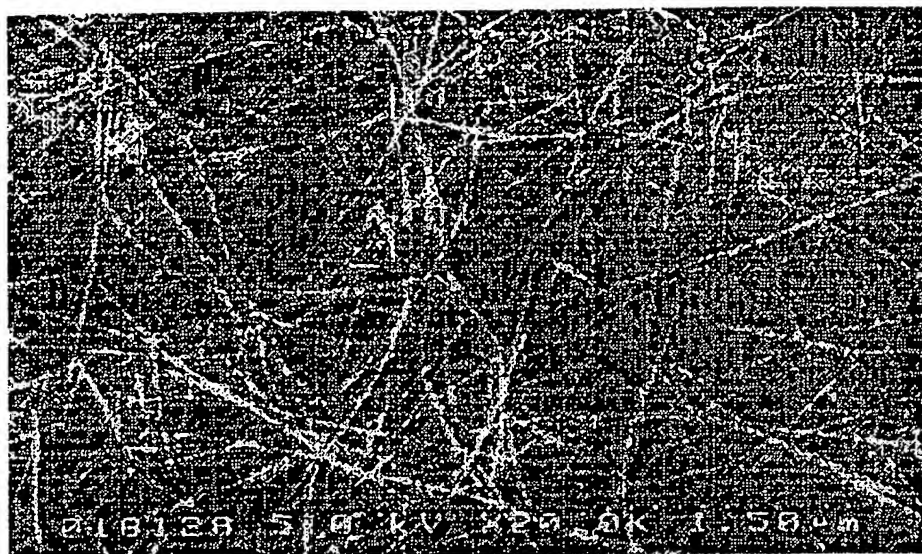
[Drawing 7]  
実施例 2



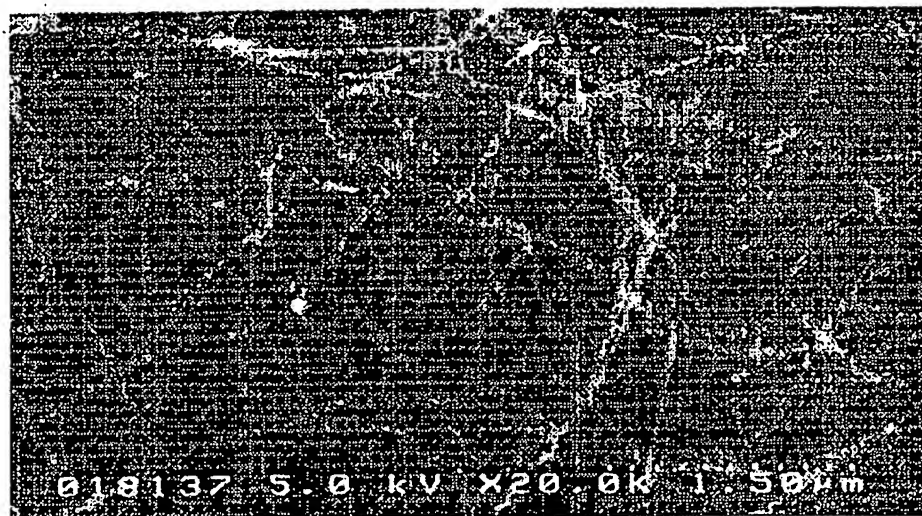
[Drawing 8]



実施例 3

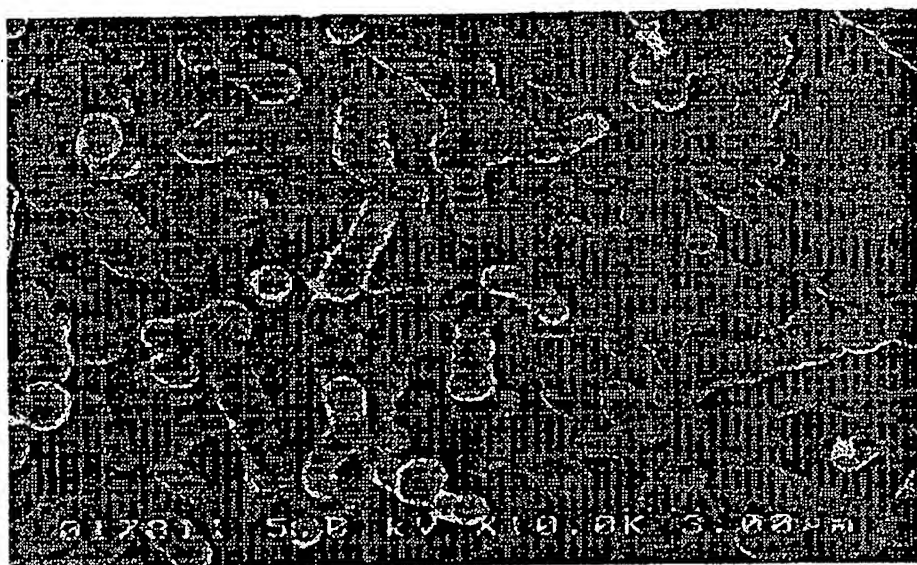


[Drawing 9]  
実施例 4



[Drawing 10]

实施例 5



[Drawing 11]  
实施例 6



---

[Translation done.]

ref. 6

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-356316

(P2002-356316A)

(43) 公開日 平成14年12月13日 (2002. 12. 13)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 F 4 G 0 4 6
B 0 1 J 19/08		B 0 1 J 19/08	D 4 G 0 7 5
			E

審査請求 未請求 請求項の数27 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2001-167340 (P2001-167340)

(22) 出願日 平成13年6月1日 (2001. 6. 1)

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72) 発明者 穴澤 一則

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 渡邊 浩之

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

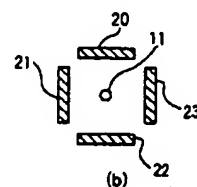
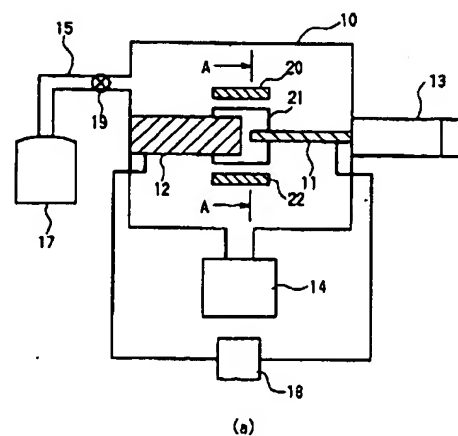
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素構造体の製造装置および製造方法

(57) 【要約】

【課題】 アモルファスカーボンやグラファイト粒子等の不純物濃度が低い、高純度のフラーレンやカーボンナノチューブ等の炭素構造体を、工業的に効率良く低コストで合成することのできる炭素構造体の製造装置および製造方法を提供すること。

【解決手段】 少なくとも、最先端部が対向する2つの電極11、12と、電極11、12間の放電領域に放電プラズマを生成するべく電極11、12間に電圧を印加する電源18と、を備える炭素構造体の製造装置であって、さらに、前記放電プラズマの生成領域に、少なくとも、多方向の磁力線を有する磁場、または、放電電流の進行方向に対して平行な成分を有する磁場を形成する磁界発生手段20～23を備えることを特徴とする炭素構造体の製造装置である。また、かかる作用を利用した炭素構造体の製造方法である。



(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、最先端部が対向する2つの電極と、該電極間の放電領域に放電プラズマを生成するべく前記電極間に電圧を印加する電源と、を備える炭素構造体の製造装置であって、さらに、前記放電プラズマの生成領域に、少なくとも、多方向の磁力線を有する磁場、または、放電電流の進行方向に対して平行な成分を有する磁場を形成する磁界発生手段を備えることを特徴とする炭素構造体の製造装置。

【請求項2】 前記放電領域に生成される放電プラズマが、アークプラズマであることを特徴とする請求項1に記載の炭素構造体の製造装置。

【請求項3】 前記磁界発生手段が、前記放電電流の進行方向に沿って前記放電領域を取り囲むように配置された複数の永久磁石および／または電磁石からなり、かつ、これら永久磁石および／または電磁石の全てが、同一の極を前記放電領域に対向させて配置されることを特徴とする請求項1または2に記載の炭素構造体の製造装置。

【請求項4】 前記磁界発生手段が、前記放電電流の進行方向に沿って前記放電領域を取り囲むように配置された4個以上の偶数個の永久磁石および／または電磁石からなり、かつ、隣り合う永久磁石および／または電磁石が、交互に異なる極を前記放電領域に対向させて配置されることを特徴とする請求項1または2に記載の炭素構造体の製造装置。

【請求項5】 前記磁界発生手段が、前記放電電流の進行方向を略中心軸とする1つまたは2つのコイルからなることを特徴とする請求項1または2に記載の炭素構造体の製造装置。

【請求項6】 対向する2つの前記電極のうち、放電プラズマを発生させる電極の最先端部縁端における磁束密度が、 $10^{-5}$  T以上1 T以下であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1に記載の炭素構造体の製造装置。

【請求項7】 放電プラズマ生成時の放電電流密度が、放電プラズマを発生させる電極の最先端面面積に対して、 $0.05 \text{ A/mm}^2$ 以上 $15 \text{ A/mm}^2$ 以下であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1に記載の炭素構造体の製造装置。

【請求項8】 前記電源により前記電極に印加する電圧が、1 V以上30 V以下であることを特徴とする請求項1～7のいずれか1に記載の炭素構造体の製造装置。

【請求項9】 前記電源により前記電極に印加する電圧が、直流電圧であることを特徴とする請求項1～8のいずれか1に記載の炭素構造体の製造装置。

【請求項10】 対向する2つの前記電極のうち、陰極の最先端面面積が、陽極の最先端面面積以下であることを特徴とする請求項9に記載の炭素構造体の製造装置。

【請求項11】 少なくとも、前記放電領域、および、

前記電極が、密閉容器に収容されてなることを特徴とする請求項1～10のいずれか1に記載の炭素構造体の製造装置。

【請求項12】 前記密閉容器内の雰囲気圧力および／またはガス種を調整し得る雰囲気調整手段を備えてなることを特徴とする請求項11に記載の炭素構造体の製造装置。

【請求項13】 前記電極の材質が、炭素、もしくは、炭素を含みかつその電気抵抗率が $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の物質、であることを特徴とする請求項1～12のいずれか1に記載の炭素構造体の製造装置。

【請求項14】 最先端部が対向する2つの電極間に電圧を印加することで、前記電極間の放電領域に放電プラズマを生成させて、炭素構造体を製造する炭素構造体の製造方法であって、

前記放電プラズマの生成領域に、少なくとも、多方向の磁力線を有する磁場、または、放電電流の進行方向に対して平行な成分を有する磁場を形成することを特徴とする炭素構造体の製造方法。

【請求項15】 前記放電領域に生成される放電プラズマが、アークプラズマであることを特徴とする請求項14に記載の炭素構造体の製造方法。

【請求項16】 前記放電電流の進行方向に沿って前記放電領域を取り囲むように、かつ、全てが同一の極を前記放電領域に対向させて、複数の永久磁石および／または電磁石を配置することで、前記磁場を形成することを特徴とする請求項14または15に記載の炭素構造体の製造方法。

【請求項17】 前記放電電流の進行方向に沿って前記放電領域を取り囲むように、かつ、隣り合うもの同士が交互に異なる極を前記放電領域に対向させて、複数の永久磁石および／または電磁石を配置することで、前記磁場を形成することを特徴とする請求項14または15に記載の炭素構造体の製造方法。

【請求項18】 前記放電電流の進行方向を略中心軸とする1つまたは2つのコイルを配置することで、前記磁場を形成することを特徴とする請求項14または15に記載の炭素構造体の製造方法。

【請求項19】 対向する2つの前記電極のうち、放電プラズマを発生させる電極の最先端部縁端における磁束密度が、 $10^{-5}$  T以上1 T以下であることを特徴とする請求項14～18のいずれか1に記載の炭素構造体の製造方法。

【請求項20】 放電プラズマ生成時の放電電流密度が、放電プラズマを発生させる電極の最先端面面積に対して、 $0.05 \text{ A/mm}^2$ 以上 $15 \text{ A/mm}^2$ 以下であることを特徴とする請求項14～19のいずれか1に記載の炭素構造体の製造方法。

【請求項21】 前記電極に印加する電圧が、1 V以上

(3)

3

30 V以下であることを特徴とする請求項14～20のいずれか1に記載の炭素構造体の製造方法。

【請求項22】 前記電極に印加する電圧が、直流電圧であることを特徴とする請求項14～21のいずれか1に記載の炭素構造体の製造方法。

【請求項23】 対向する2つの前記電極のうち、陰極の最先端部面積が、陽極の最先端部面積以下であることを特徴とする請求項22に記載の炭素構造体の製造方法。

【請求項24】 前記電極の材質が炭素もしくは炭素を含む物質であり、その電気抵抗率が $0.01\Omega\cdot\text{cm}$ 以上 $10\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項14～23のいずれか1に記載の炭素構造体の製造方法。

【請求項25】 前記放電領域の雰囲気圧力が、 $0.01\text{Pa}$ 以上 $510\text{kPa}$ 以下であることを特徴とする請求項14～24のいずれか1に記載の炭素構造体の製造方法。

【請求項26】 前記放電領域の雰囲気が、空気、ヘリウム、アルゴン、キセノン、ネオン、窒素および水素から選ばれる少なくとも1のガスを含むガス雰囲気であることを特徴とする請求項14～25のいずれか1に記載の炭素構造体の製造方法。

【請求項27】 前記放電領域の雰囲気中に、さらに含炭素物質からなるガスを含ませることを特徴とする請求項14～26のいずれか1に記載の炭素構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カーボンナノチューブやフラーレン等の炭素構造体を製造するための製造装置および製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】1985年に発見された $\text{C}_{60}$ を代表とするフラーレンや1991年に発見されたカーボンナノチューブは、それまでの炭素物質とは異なる特異な電子物性を示すため、グラファイト、アモルファスカーボン、ダイヤモンドとは異なる新しい炭素の同素体として注目を集めている。

【0003】例えば、 $\text{C}_{60}$ や $\text{C}_{70}$ に代表されるフラーレンは、それら以外にも多数の種類があり、多数の炭素原子が球状の籠型に配置されて一つの分子を構成している。またフラーレンは、ベンゼン等の有機溶媒に可溶なため取り扱い性が高く、超伝導体や半導体としての性質だけでなく、高い光官能効果を示すので、電子写真感光材料としての応用も考えられている。さらに、フラーレンの内部に異種の元素をドーブしたり、外部に多種の化学官能基を付与することで、機能性材料として有効な物性が発現する。

【0004】一方、カーボンナノチューブは、フラーレンと同様、炭素のみを構成元素とした新しい材料であ

4

り、光官能効果、半導体材料等としての機能を有することが発見され、電子工業の各分野における活用が望まれている。特に、カーボンナノチューブは、わずかに原子配列の仕方(カイラリティ)が変化することで、半導体にも、導体にもなり得ることから、ナノメーターサイズの低次元電気伝導材料やスイッチング素子としての期待も高い。また、電界放出型の電子源や水素貯蔵材料としても注目されているほか、トンネル電子顕微鏡や原子間力顕微鏡の探針としての利用も試みられている。

【0005】従来、フラーレンやカーボンナノチューブは、抵抗加熱法、炭素棒を原料としたアーク放電等のプラズマ放電による方法、レーザーアブレーション法、アセチレンガスを用いた化学気相成長法(CVD法)等で製造できることが知られている。しかしながら、アーク放電やレーザーアブレーション等の方法によってフラーレンやカーボンナノチューブが生成される詳細なメカニズムに関しては、様々な議論があり、現在でも統一的な解釈はなされていない。

【0006】フラーレンやカーボンナノチューブの製造に関しては、大量合成を目的に種々の方法が検討されてきた。初期において考案された抵抗加熱法は、希ガス中で2本のグラファイトの先端を接触させ、数十Aから数百Aの電流を通電させることにより、グラファイトを加熱、蒸発させる方法であった。しかし、この方法では、グラム単位の試料を得ることは非常に困難であるため、現在ではほとんど用いられていない。

【0007】アーク放電法は、グラファイト棒等を陰極と陽極に用い、HeやAr等の希ガス中においてアーク放電を起こすことで、フラーレンやカーボンナノチューブを合成する方法である。アーク放電によるアークプラズマにより、陽極先端部は約 $4000^{\circ}\text{C}$ 以上まで温度が上昇し、陽極の先端部が蒸発、多量のカーボンラジカルを生成する。このカーボンラジカルがフラーレンやカーボンナノチューブを含む煤となって、陰極や装置の内壁に堆積する。陽極にNi化合物や鉄化合物等を含ませれば、触媒として作用し、単一壁のカーボンナノチューブを効率良く作製することができる。

【0008】レーザーアブレーション法は、グラファイトにYAGレーザーのようなパルスレーザーを照射し、グラファイト表面でプラズマを発生させ、フラーレンやカーボンナノチューブを生じさせる方法である。この方法の特徴は、上記アーク放電法に比べ、比較的純度の高いフラーレンやカーボンナノチューブが得られることである。

【0009】化学気相成長法では、原料としてアセチレンガスやメタンガスを用い、原料ガスの化学分解反応により、高純度のフラーレンやカーボンナノチューブが製造できる。最近では、フッ素化合物を化学処理し、電子線照射等により効率良くカーボンナノチューブを製造する方法も発見されている。

50

(4)

5

【0010】アーク放電法において、グラファイト棒を電極として用いると、アークプラズマ中に多量に存在する電子やイオンが陽極側のグラファイト棒に衝突することで、グラファイト棒の先端の温度は約4000℃まで上昇し、カーボンラジカル、カーボンイオンおよび中性粒子が多量に放出される。これらが、陰極やチャンバー（装置の内壁）に付着したり、陽極側に再付着する過程で、カーボンナノチューブが生成されると考えられている。しかし、アークプラズマ中では、励起されたイオンや電子との衝突により、複雑な化学反応が多様に起きているので、カーボンイオンの量や運動エネルギーを安定に制御することが難しく、フラーレンやカーボンナノチューブとともに、多量のアモルファスカーボン粒子、および、グラファイト粒子が同時に生成し、それらの混在した煤となってしまう。

【0011】したがって、フラーレンやカーボンナノチューブを工業的に利用しようとする場合、フラーレンやカーボンナノチューブの精製分離が必要となる。特にカーボンナノチューブは溶媒に溶けないので、その精製に関しては遠心分離法、酸化法、限外ろ過法、電気泳動法などの手法が提案されている。しかし、カーボンナノチューブと、不純物となるアモルファスカーボンやグラファイト粒子と、の物理的性質や化学的性質がほぼ等しいので、完全に不純物を取り除く分離精製法は確立されていない。また、多くの精製過程を経るために、その精製過程において、収率が極端に低下したり、逆に分散剤として用いる界面活性剤により、アルカリ金属等や有機物が混入するなどの問題がある。この課題を解決するために、カーボンナノチューブの合成段階において、できるだけ、高純度なカーボンナノチューブ、すなわち、グラファイト粒子やアモルファスカーボン等が混在しないカーボンナノチューブを合成することが望まれている。

【0012】前述のように、アーク放電法でフラーレンやカーボンナノチューブを作製する際には、電極としてグラファイトが使用されるが、この電極がアーク放電により、 $C^+$ や $C$ 、 $C_2$ などのラジカルを含むアークプラズマとなって蒸発し、フラーレンやカーボンナノチューブのソースとなっている。しかし、同時にグラファイト粒子やアモルファスカーボンのソースにもなっている。 $C^+$ や $C$ 、 $C_2$ などのラジカルを含むアークプラズマがどのような条件で陰極堆積時にグラファイト粒子やアモルファスカーボン、そしてフラーレンやカーボンナノチューブになるのか、その詳細はわかっていない。以下、特に高純度化が望まれているカーボンナノチューブについて、従来における高純度化の問題点について述べる。

【0013】アーク放電法における高純度なカーボンナノチューブの合成は、Journetらが純度80%程度のシングルウォールカーボンナノチューブを合成した例が報告されている（C. Journet et. al, Nature Vol. 388, p. 756~75

6

8）。しかし、純度としてはまだ十分でなく、より高い純度のカーボンナノチューブ合成が望まれる。

【0014】レーザーアブレーション法は、シングルウォールカーボンナノチューブの高純度化合成が報告されている（A. Thess et. al, Nature Vol. 273, p. 483~487）。しかし、レーザーアブレーション法では、少量のカーボンナノチューブしか得られず、効率が悪く、カーボンナノチューブの高コスト化に繋がる。また、純度としては70~90%程度に留まっており、十分に高いとは言えない。

【0015】化学気相成長法では、原料となるメタンガス等の熱分解過程で起きる化学反応に依存しているので、純度の高いナノチューブを製造することが可能である。しかし、化学気相成長法では、カーボンナノチューブの成長速度が極めて低く、効率が悪く、工業的利用は難しい。また、製造されたナノチューブの構造がアーク放電法やレーザーアブレーション法で合成されたものと比較して、欠陥等が多く、不完全である。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明は上記従来の技術の問題点を解決することを課題とする。具体的には、アモルファスカーボンやグラファイト粒子等の不純物濃度が低い、高純度のフラーレンやカーボンナノチューブ等の炭素構造体を、工業的に効率良く低コストで合成することのできる炭素構造体の製造装置および製造方法を提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】一般に、磁場中で放電プラズマを生じさせると、放電プラズマと磁場との相互作用で、荷電粒子が磁場中に閉じ込められ、荷電粒子の平均自由行程が長くなる。したがって、荷電粒子同士の衝突確率が向上し、中性粒子等の反応に関与しない粒子の濃度が低下する。

【0018】本発明者らは、この手法をフラーレンやカーボンナノチューブ等の炭素構造体の製造に適用することで、アモルファスカーボンやグラファイト粒子等の不純物濃度が低い、高純度の炭素構造体を、工業的に効率良く低コストで合成することができることを見出し、本発明に想到した。すなわち本発明は、

【0019】＜1＞ 少なくとも、最先端部が対向する2つの電極と、該電極間の放電領域に放電プラズマを生成するべく前記電極間に電圧を印加する電源と、を備える炭素構造体の製造装置であって、さらに、前記放電プラズマの生成領域に、少なくとも、多方向の磁力線を有する磁場、または、放電電流の進行方向に対して平行な成分を有する磁場を形成する磁界発生手段を備えることを特徴とする炭素構造体の製造装置である。

【0020】＜2＞ 前記放電領域に生成される放電プラズマが、アークプラズマであることを特徴とする＜1＞に記載の炭素構造体の製造装置である。



(5)

7

【0021】<3> 前記磁界発生手段が、前記放電電流の進行方向に沿って前記放電領域を取り囲むように配置された複数の永久磁石および／または電磁石からなり、かつ、これら永久磁石および／または電磁石の全てが、同一の極を前記放電領域に対向させて配置されることを特徴とする<1>または<2>に記載の炭素構造体の製造装置である。

【0022】<4> 前記磁界発生手段が、前記放電電流の進行方向に沿って前記放電領域を取り囲むように配置された4個以上の偶数個の永久磁石および／または電磁石からなり、かつ、隣り合う永久磁石および／または電磁石が、交互に異なる極を前記放電領域に対向させて配置されることを特徴とする<1>または<2>に記載の炭素構造体の製造装置である。

【0023】<5> 前記磁界発生手段が、前記放電電流の進行方向を略中心軸とする1つまたは2つのコイルからなることを特徴とする<1>または<2>に記載の炭素構造体の製造装置である。

【0024】<6> 対向する2つの前記電極のうち、放電プラズマを発生させる電極の最先端部縁端における磁束密度が、 $10^{-5}$ T以上1T以下であることを特徴とする<1>～<5>のいずれか1に記載の炭素構造体の製造装置である。

【0025】<7> 放電プラズマ生成時の放電電流密度が、放電プラズマを発生させる電極の最先端部面積に対して、 $0.05\text{ A/mm}^2$ 以上 $15\text{ A/mm}^2$ 以下であることを特徴とする<1>～<6>のいずれか1に記載の炭素構造体の製造装置である。

【0026】<8> 前記電源により前記電極に印加する電圧が、1V以上30V以下であることを特徴とする<1>～<7>のいずれか1に記載の炭素構造体の製造装置である。

【0027】<9> 前記電源により前記電極に印加する電圧が、直流電圧であることを特徴とする<1>～<8>のいずれか1に記載の炭素構造体の製造装置である。

【0028】<10> 対向する2つの前記電極のうち、陰極の最先端部面積が、陽極の最先端部面積以下であることを特徴とする<9>に記載の炭素構造体の製造装置である。

【0029】<11> 少なくとも、前記放電領域、および、前記電極が、密閉容器に收容されてなることを特徴とする<1>～<10>のいずれか1に記載の炭素構造体の製造装置である。

【0030】<12> 前記密閉容器内の雰囲気圧力および／またはガス種を調整し得る雰囲気調整手段を備えてなることを特徴とする<11>に記載の炭素構造体の製造装置である。

【0031】<13> 前記電極の材質が、炭素、もしくは、炭素を含みかつその電気抵抗率が $0.01\Omega\cdot\text{cm}$

8

m以上 $10\Omega\cdot\text{cm}$ 以下の物質、であることを特徴とする<1>～<12>のいずれか1に記載の炭素構造体の製造装置である。

【0032】<14> 最先端部が対向する2つの電極間に電圧を印加することで、前記電極間の放電領域に放電プラズマを生成させて、炭素構造体を製造する炭素構造体の製造方法であって、前記放電プラズマの生成領域に、少なくとも、多方向の磁力線を有する磁場、または、放電電流の進行方向に対して平行な成分を有する磁場を形成することを特徴とする炭素構造体の製造方法である。

【0033】<15> 前記放電領域に生成される放電プラズマが、アークプラズマであることを特徴とする<14>に記載の炭素構造体の製造方法である。

【0034】<16> 前記放電電流の進行方向に沿って前記放電領域を取り囲むように、かつ、全てが同一の極を前記放電領域に対向させて、複数の永久磁石および／または電磁石を配置することで、前記磁場を形成することを特徴とする<14>または<15>に記載の炭素構造体の製造方法である。

【0035】<17> 前記放電電流の進行方向に沿って前記放電領域を取り囲むように、かつ、隣り合うもの同士が交互に異なる極を前記放電領域に対向させて、複数の永久磁石および／または電磁石を配置することで、前記磁場を形成することを特徴とする<14>または<15>に記載の炭素構造体の製造方法である。

【0036】<18> 前記放電電流の進行方向を略中心軸とする1つまたは2つのコイルを配置することで、前記磁場を形成することを特徴とする<14>または<15>に記載の炭素構造体の製造方法である。

【0037】<19> 対向する2つの前記電極のうち、放電プラズマを発生させる電極の最先端部縁端における磁束密度が、 $10^{-5}$ T以上1T以下であることを特徴とする<14>～<18>のいずれか1に記載の炭素構造体の製造方法である。

【0038】<20> 放電プラズマ生成時の放電電流密度が、放電プラズマを発生させる電極の最先端部面積に対して、 $0.05\text{ A/mm}^2$ 以上 $15\text{ A/mm}^2$ 以下であることを特徴とする<14>～<19>のいずれか1に記載の炭素構造体の製造方法である。

【0039】<21> 前記電極に印加する電圧が、1V以上30V以下であることを特徴とする<14>～<20>のいずれか1に記載の炭素構造体の製造方法である。

【0040】<22> 前記電極に印加する電圧が、直流電圧であることを特徴とする<14>～<21>のいずれか1に記載の炭素構造体の製造方法である。

【0041】<23> 対向する2つの前記電極のうち、陰極の最先端部面積が、陽極の最先端部面積以下であることを特徴とする<22>に記載の炭素構造体の製

9

造方法である。

【0042】<24> 前記電極の材質が炭素もしくは炭素を含む物質であり、その電気抵抗率が $0.01\Omega\cdot\text{cm}$ 以上 $10\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であることを特徴とする<14>～<23>のいずれか1に記載の炭素構造体の製造方法である。

【0043】<25> 前記放電領域の雰囲気圧力が、 $0.01\text{Pa}$ 以上 $510\text{kPa}$ 以下であることを特徴とする<14>～<24>のいずれか1に記載の炭素構造体の製造方法である。

【0044】<26> 前記放電領域の雰囲気が、空気、ヘリウム、アルゴン、キセノン、ネオン、窒素および水素から選ばれる少なくとも1のガスを含むガス雰囲気であることを特徴とする<14>～<25>のいずれか1に記載の炭素構造体の製造方法である。

【0045】<27> 前記放電領域の雰囲気中に、さらに含炭素物質からなるガスを含ませることを特徴とする<14>～<26>のいずれか1に記載の炭素構造体の製造方法である。

【0046】なお、本発明において、炭素構造体とは、アモルファスカーボンやグラファイト粒子等の不純物を除く、所定の分子構造を有する炭素の構造体のことを指し、具体的には、カーボンナノチューブ、フラーレン、およびこれらを構造体中に含むものを言う。

【0047】

【発明の実施の形態】本発明の詳細を以下に説明する。本発明は、最先端部が対向する2つの電極間に電圧を印加することで、前記電極間の放電領域に放電プラズマを生成させて、炭素構造体を製造する炭素構造体の製造装置および製造方法において、前記放電領域に所定の磁場を形成することを特徴とするものである。ここで、所定の磁場とは、前記放電プラズマの生成領域に、少なくとも、多方向の磁力線を有する磁場、または、放電電流の進行方向に対して平行な成分を有する磁場である。

【0048】放電プラズマを所定の磁場中に発生させることで、 $\text{C}^+$ や $\text{C}$ 、 $\text{C}_2$ などのラジカルを含む放電プラズマが磁場中に閉じこめられるため、放電プラズマ中の荷電粒子の衝突確率が向上し、炭素構造体の生成効率を高めることができるようになったものと推定される。この結果、本発明によれば、不純物となるアモルファスカーボンやグラファイト粒子を低減させることが可能になる。

【0049】図1(a)は、本発明の炭素構造体の製造装置の一例を示す模式断面図であり、図1(b)は図1(a)におけるA-A断面図である。図1に示す炭素構造体の製造装置は、密閉容器である反応容器(チャンバー)10内に配置された、最先端部が対向する2つの電極(陰極11および陽極12)と、陰極11および陽極12の間隙を調整可能に陰極11をスライドし得る可動装置13と、陰極11および陽極12の間に電圧を印加

(6)

10

する電源18と、反応容器10内の雰囲気圧力を減圧し得る真空ポンプ14、所望のガスを収容するガスボンベ17、ガスボンベ17-反応容器10間を連通する導入管15、および、その連通状態を開閉自在とするバルブ19からなる雰囲気調整手段と、から構成される通常の放電プラズマによる炭素構造体の製造装置に対して、さらに永久磁石20～23を、前記放電電流の進行方向に沿って前記放電領域を取り囲むように配置したことを特徴とするものである。すなわち、陰極11および陽極12の間に電圧を印加した際に放電プラズマが生成する陰極11および陽極12の間の放電領域に対して、永久磁石20～23により所定の磁場を形成する。

【0050】形成される所定の磁場としては、具体的には、①多方向の磁力線により周囲が取り囲まれ、閉塞状態となる磁場空間と、②磁力線が前記放電電流の進行方向と略平行となって、放電プラズマ中の荷電粒子の運動が磁力線に規制された状態となる磁場空間が挙げられる。本例のように4つの永久磁石を用いた場合には、前者①の態様の磁場を形成することができる。

【0051】①多方向の磁力線により周囲が取り囲まれ、閉塞状態となる磁場空間の具体例を図2に示す。図2は、図1(b)における永久磁石20～23について、磁極を定めた場合の磁力線の状態を示す図であり、各永久磁石20～23において、黒塗り部がS極、白抜き部がN極を示すものである。磁力線は、実線の曲線で示されている。なお、図2において示される磁力線は、想定される全ての態様が示されているものではなく、代表的なもののみが示されている。

【0052】図2(a)は、永久磁石20～23の全てが、S極を前記放電領域に対向させて配置させたものである。この場合、各永久磁石20～23から前記放電領域に向けて放射される磁力線は、相互に反発し合い、Aで示される領域は、多方向の磁力線により取り囲まれた状態となる。

【0053】図2(b)は、永久磁石20および22がS極を、永久磁石21および23がN極を、それぞれ前記放電領域に対向させて配置させたものである。つまり、隣り合う永久磁石が、交互に異なる極を前記放電領域に対向させて配置されている。この場合、各永久磁石20～23から前記放電領域に向けて放射される磁力線は、隣り合う永久磁石に収束され、Aで示される領域は、多方向の磁力線により取り囲まれた状態となる。

【0054】以上のように、図2(a)および図2(b)に示す態様によれば、Aで示される領域に多方向の磁界が作用し、当該領域A内で放電プラズマを生成すれば、前記放電プラズマ中の荷電粒子の運動が、陰極11-陽極12相互間の空間内に規制されるものと推定される。このようにして炭素構造体を製造すれば、不純物濃度が低い、高純度の炭素構造体を、工業的に効率良く低コストで合成することができる。



(7)

11

【0055】この態様の磁場の形成は、永久磁石を複数個用いることで形成することができ、必ずしも4個に限定されるものではない。前者の「永久磁石の全てが、同一の極を前記放電領域に対向させて配置する態様」においては、例えば3個や5個以上の平面永久磁石を用いて、前記放電領域を取り囲むように配置してもよいし、曲面状の永久磁石を用いた場合には、2個であっても双方の凹部同士を対向させて配置すればよい。また、永久磁石の個数の上限に限りは無い。さらに、図2(a)においては、S極を前記放電領域に対向させて配置する態様としたが、全てが同一極であれば問題無く、すなわち、N極を前記放電領域に対向させて配置することとしてもよい。

【0056】後者の「隣り合う永久磁石が、交互に異なる極を前記放電領域に対向させて配置する態様」においては、隣り合う永久磁石が交互に極を変える必要があることから、偶数個であることが必須であり、また、前記放電領域を磁力線で取り囲む必要があることから、永久磁石の数は4個以上であることが必須となるが、上限に限りは無い。

【0057】上記、所定の磁場の①の態様のその他の例としては、例えば、円筒形の永久磁石の内孔の中で放電プラズマを発生させる態様が挙げられる。以上、永久磁石を用いて所定の磁場の①の態様について説明したが、用いる磁石は、永久磁石に限定されるものではなく、電磁石を用いても、永久磁石と電磁石の双方を用いても構わない。

【0058】形成される所定の磁場の②の態様について説明する。②磁力線が前記放電電流の進行方向と略平行となって、放電プラズマ中の荷電粒子の運動が磁力線に規制された状態となる磁場空間の具体例を図3に示す。図3(a)は、円筒体24にコイル26を巻きつけて得られる電磁石28のコイル26に電圧を印加した際に形成される磁力線の状態を示す斜視図であり、図3(b)は、同様にして得られた電磁石28a、28bを同軸上に離間させて配置し、各円筒体24a、24bに巻きつけられたコイル26a、26bに電圧を印加した際に形成される磁力線の状態を示す斜視図である。磁力線は、実線および破線の曲線で示されている。なお、図3において示される磁力線は、想定される全ての態様が示されているものではなく代表的なもののみ、また、各磁力線についても一部のみが示されている。

【0059】図3(a)の態様においては、磁力線が円筒体24の内部を貫通する状態となる。すなわち、円筒体24内部では、略平行の磁力線の束となっている。円筒体24の内部で放電プラズマを生成させ、かつ、円筒体24内部の磁力線の向きと、前記放電電流の進行方向をほぼ一致させることで、放電プラズマを磁場中に閉じこめることができると考えられる。

【0060】図3(b)の態様においては、磁力線が円

12

筒体24a、24bそれぞれの内部を貫通する状態となると同時に、両者の間隙に合成磁場が形成される。合成磁場は、円筒体24a、24bそれぞれの内部を貫通した磁力線がそのまま直進し、他方の円筒体内部を貫通し、ごく一部の磁力線は円筒体24a、24b間の空間から漏出するものの、あたかも1つのコイルを形成しているような状態となる。つまり、円筒体24a、24b間の空間においては、略平行の磁力線の束となっている。円筒体24a、24b間の空間で放電プラズマを生成させ、かつ、円筒体24a、24b間の空間の磁力線の向きと、前記放電電流の進行方向をほぼ一致させることで、放電プラズマを磁場中に閉じこめることができると考えられる。

【0061】円筒体24内部、または、円筒体24a、24b間の空間における磁力線の向きと、前記放電電流の進行方向とは、完全に一致させる必要は無い。完全に一致させなくても、放電プラズマを磁場中に閉じこめることができるような磁場が形成されていればよい。ただし、両者の角度をあまり大きく取ると、磁界-電界-力の関係から電極を破壊してしまう可能性があるため、 $0^{\circ} \sim 30^{\circ}$ の範囲とすることが好ましく、 $0^{\circ} \sim 10^{\circ}$ の範囲とすることがより好ましい。

【0062】また、前記放電電流の進行方向が前記磁場の中心軸と完全に重ならなくても、放電プラズマを磁場中に閉じこめることができればよい。ただし、磁場の中心軸からあまりに隔たったところで放電プラズマを生成させると、放電プラズマの直進性が損なわれるため、磁場の中心軸から「円筒体24内面」または「円筒体24a、24b内面の延長」までの距離に対して、20%以内の位置に放電電流の進行方向の軸が来ることが望ましい。なお、電極最先端部が平面である場合、その平面内の任意の箇所を基点として放電プラズマが生成するため、放電電流の進行方向は本来一定しないが、本発明においては、対向する2つの電極の最先端部の中心同士を結ぶ線を、放電電流の進行方向の軸とみなす。

【0063】上記、所定の磁場の②の態様のその他の例としては、例えば、トロイダル型の電磁石を用い、該電磁石の内孔の中で放電プラズマを発生させる態様が挙げられる。

【0064】放電プラズマの種類としては、アークプラズマ、グロープラズマ等が挙げられるが、効率良くフラーレンやカーボンナノチューブ等の炭素構造体を製造するためには、アークプラズマとすることが好ましい。また、前記密閉容器内の雰囲気等の各種条件を制御することにより、フラーレンやカーボンナノチューブを選択的に製造することができるが、以下の説明においては、主としてカーボンナノチューブを製造する例について説明する。

【0065】次に、図1に示す炭素構造体の製造装置による炭素構造体の製造例について説明する。反応容器

(8)

13

(チャンバー) 10は、円筒形(図面上、左右に円筒の両底面が来るように配置)の密閉容器であり、その材質としては、金属、なかでもステンレスが望ましいが、アルミニウム合金や石英等も好適である。また、形状も円筒形に限定されるものではなく、箱型等所望の形状で構わない。さらに、放電領域の雰囲気、大気圧かつ空気の雰囲気とし、陰極11の最先端部周辺に炭素構造体を付着させる場合には、反応容器10は必須で無い、あるいは、反応容器10は密閉容器である必要は無い。

【0066】反応容器10中には、最先端部が対向する2つの電極である陰極11および陽極12が配置される。このとき、反応容器10の材質が金属等導電性を有する場合には、反応容器10と陰極11および陽極12とは、電氣的に絶縁された状態で固定される。なお、2つの電極11、12の配置としては、図1(a)に示すように両者の軸を一致させて、完全に対向している状態とするほか、2つの電極11、12の軸に所定の角度を持たせて、最先端部同士を近接させる状態としても構わない。本発明において「最先端部が対向する」といった場合には、この後者の場合も含む概念とする。勿論、図1(a)に示される前者の態様とすることが望ましい。

【0067】電極11、12の配置は、陰極11と陽極12の対向面が平行となるようにすることが、安定なアーク放電等の放電が実現でき、効率よい炭素構造体の合成ができる。2つの電極11、12の材質としては、炭素が望ましいが、炭素を含みかつその電気抵抗率が $0.01\Omega\cdot\text{cm}$ 以上 $10\Omega\cdot\text{cm}$ 以下(好ましくは、 $0.01\Omega\cdot\text{cm}$ 以上 $1\Omega\cdot\text{cm}$ 以下)の物質であれば好適に利用できる。

【0068】2つの電極11、12の形状としては、特に制限されるものではなく、円筒形、角筒形、載頭円錐形等が挙げられるが、円筒形が望ましい。また、2つの電極11、12の最先端部の直径(最先端部が円形で無い場合には、同一面積の円相当径)としては、特に制限されるものではないが、 $1\text{mm}$ 以上 $100\text{mm}$ 以下が望ましい。

【0069】対向する2つの電極11、12のうち、陰極11の最先端部面積が、陽極12の最先端部面積以下であることが望ましい。陰極11の最先端部面積を陽極12の最先端部面積以下とすることで、得られる炭素構造体の純度がより一層向上する。両者の面積比(陰極11の最先端部面積/陽極12の最先端部面積)としては、 $0.1\sim 0.9$ とすることが好ましく、 $0.2\sim 0.5$ とすることがより好ましい。

【0070】放電を安定させるために、電極11、12を水冷し、電極温度の上昇を抑えることも好ましい。電極11、12を水冷したい場合には、電極11、12の支持部(不図示)には、熱伝導率の高い金属、特に銅を用いることが望ましい。

【0071】真空ポンプ14、ガスポンプ17、導入管

14

15およびバルブ19からなる雰囲気調整手段により、反応容器10内の雰囲気を適宜調整することで、放電領域の雰囲気を所望の状態とする。具体的には、真空ポンプ14により反応容器10内を減圧または加圧することができ、真空ポンプ14により反応容器10内を減圧した後、バルブ19を開放して、所望のガスを収容するガスポンプ17から導入管15を介して反応容器10内に送り込むことで、所望のガス雰囲気とすることができ、勿論、大気圧かつ空気の雰囲気とする場合には、かかる雰囲気調整操作は必要でない。

【0072】真空ポンプ14としては、ロータリーポンプ、拡散ポンプ、あるいはターボ分子ポンプ等が挙げられる。

【0073】反応容器10内の雰囲気(すなわち、放電領域の雰囲気。以下同様。)の圧力としては、 $0.01\text{Pa}$ 以上 $510\text{kPa}$ 以下であればよいが、 $0.1\text{Pa}$ 以上 $105\text{kPa}$ 以下であることが好ましく、 $13\text{Pa}$ 以上 $70\text{kPa}$ 以下であることがより好ましい。かかる圧力とすれば、高純度のカーボンナノチューブを製造することができる。また、上記圧力範囲よりも低い圧力を選択すれば、高純度のフラーレンを生成することができる。

【0074】反応容器10内の雰囲気ガスは、特に制限されないが、空気、ヘリウム、アルゴン、キセノン、ネオン、窒素および水素、もしくはこれらの混合ガスが望ましい。所望のガスを導入する場合には、真空ポンプ14で反応容器10内部を排気し、その後、所定の圧力まで所望のガスを収容するガスポンプ17からガスを導入すればよい。

【0075】本発明においては、反応容器10内の雰囲気中に、さらに含炭素物質からなるガスを含ませることもできる。この場合、含炭素物質からなるガスのみの雰囲気としてもよいし、上記各種ガス雰囲気中に含炭素物質からなるガスを導入してもよい。雰囲気中に含炭素物質からなるガスを含ませることで、後述の実施例5にて製造されるような、特異な構造の炭素構造体を製造することができる。この炭素構造体は、カーボンナノチューブを中心軸とし、周りに炭素の構造体が成長したものである。

【0076】使用可能な含炭素物質としては、限定されるものではないが、エタン、メタン、プロパン、ヘキサン等の炭化水素類；エタノール、メタノール、プロパノール等のアルコール類；アセトン等のケトン類；石油類；ガソリン類；一酸化炭素、二酸化炭素等の無機物；等が挙げられ、なかでもアセトン、エタノール、ヘキサンが好ましい。

【0077】磁界発生手段としての永久磁石20~23は、磁力を生じ得るものであれば如何なるものも用いることができる。既述のように永久磁石に代えて、電磁石を用いても構わない。形成する所定の磁場としては、既

(9)

15

述のように図2および図3に示す形状が挙げられる。図1の装置においては、図2の(a)および(b)の2種類の磁場を選択することができる。

【0078】また、形成する所定の磁場においては、前記放電領域における磁力線中に、電極11、12の軸（すなわち、電極11、12間に形成される放電電流の進行方向）と略平行な成分をより多く含むことが、カーボンナノチューブを製造する場合、純度の高いものを得ることができ、望ましい。すなわち、図2で言えば、

(b)よりも(a)に示す磁場の方が好ましい。本例においては、図2(a)の配置とした。

【0079】以上のように条件が設定された図1の炭素構造体の製造装置において、電源18により電極11、12間に電圧を印加することで、両電極11、12間に放電プラズマを生成させる。アーク放電を行う場合には、アーク放電に先立ち、コンタクトアーク処理を行ってもよい。コンタクトアーク処理とは、電極11、12同士を接触させておき、電圧を印加してから、可動装置13により一定の電極間距離まで電極11、12を離して、放電プラズマを発生させる処理をいう。かかる処理により、安定した放電プラズマが容易、かつ、迅速に得られる。

【0080】電極11、12間に印加する電圧は、直流でも交流でもかまわないが、得られる炭素構造体のより一層の純度向上を望む上で、直流の方が好ましい。なお、交流を印加する場合には、電極11、12に陽極・陰極の区別はない。

【0081】放電プラズマ生成時の放電電流密度が、放電プラズマを発生させる電極の最先端部面積に対して、 $0.05\text{ A/mm}^2$ 以上 $15\text{ A/mm}^2$ 以下であることが好ましく、 $1\text{ A/mm}^2$ 以上 $5\text{ A/mm}^2$ 以下であることがより好ましい。ここで、「放電プラズマを発生させる電極」とは、印加する電圧が直流である場合には陰極を指し、印加する電圧が交流である場合には最先端部面積の小さい方の電極を指す（本発明において、他の規定についても同様。）。

【0082】電源18により電極11、12に印加する電圧としては、1V以上30V以下であることが好ましく、15V以上25V以下であることがより好ましい。放電により、電極12の先端部が消費されていくので、放電中に電極11、12間距離が変化する。こうした電極11、12間距離の変化を可動装置13により適宜調節することにより、電極11、12間電圧が一定になるように制御することが望ましい。

【0083】電圧の印加時間としては、3秒以上180秒以下とすることが好ましく、5秒以上60秒以下とすることがより好ましい。3秒未満では、印加電圧が安定せず、得られる炭素構造体の純度が低下する場合があり、180秒を越えると、放電プラズマの放射熱により永久磁石20～23の磁場強度が低下する、あるいは、

16

消失してしまう場合があるため、それぞれ好ましくない。

【0084】所定の磁場における磁束密度としては、対向する2つの電極11、12のうち、放電プラズマを発生させる電極の最先端部縁端において、 $10^{-5}\text{ T}$ 以上 $1\text{ T}$ 以下であることが好ましい。磁束密度が $10^{-5}\text{ T}$ 未満では、有効な磁場を形成することが困難であり、 $1\text{ T}$ を超えると、装置内部に磁界を発生させる永久磁石20～23を放電プラズマの生成領域に対して近接させて配置するのが困難となる場合があるため、それぞれ好ましくない。かかる磁束密度としては、 $10^{-4}\text{ T}$ 以上 $10^{-2}\text{ T}$ 以下とすることで、安定な放電が起きるため、効率的に炭素構造体（特に、カーボンナノチューブ）を生成することができる。

【0085】以上のように電極11、12間に放電プラズマを生成させると、電極11表面から炭素が離脱し、これが反応してフラーレンやカーボンナノチューブ等の炭素構造体が生成される。生じた炭素構造体は、陰極11の最先端部表面もしくはその周辺、さらには反応容器10内壁に堆積する。

【0086】図4に陰極11の最先端部表面に堆積したカーボンナノチューブについて、走査型電子顕微鏡で観察した断面撮影写真を示す（倍率5000倍）。この断面撮影写真は、後述の実施例1において撮影した表面撮影写真（図5）における断面を撮影したものである。なお、写真の倍率は、写真の引き伸ばしの程度により、多少の誤差が生じている（以下、各種走査型電子顕微鏡写真において同様）。図4の写真においては、下が陰極11の最先端部（撮影画面外）であり、上方向にカーボンナノチューブを含む堆積物が堆積している。図4の写真において、細い線状に写っているのがカーボンナノチューブである。

【0087】本発明の炭素構造体の製造装置ないし製造方法で得られるカーボンナノチューブは、図4の写真でわかるように最表層近傍に集中している。最表層近傍のカーボンナノチューブの下に見える塊状の物体は、アモルファスカーボン等の不純物と推察される。したがって、最終的に高純度のカーボンナノチューブを得るためには、最表層近傍のカーボンナノチューブを物理的に擦り取ればよい。

【0088】以上のように本発明によれば、製造が容易でかつ低コストなアーク放電等の放電プラズマ法を用いつつ、極めて高純度の炭素構造体を製造することができる。特にカーボンナノチューブを得る場合には、条件により、その純度を95%以上のものとすることができる。

【0089】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に制限されるものではない。

(10)

17

(実施例1) 実施例1においては、図1に示す炭素構造体の製造装置を用いて、カーボンナノチューブを製造した。具体的な各構成の条件は、以下の通りである。

【0090】・反応容器10： ステンレス製の円筒容器チャンパー。直径210mm、長さ380mm。

・陰極11： 外径5mmの円筒形グラファイト棒（純度99.9%以上）

・陽極12： 外径15mmの円筒形グラファイト棒（純度99.9%以上）

・可動装置13： ステッピングモーターにより陰極11を可動可能としたもの。また、プラズマ放電時電極11、12距離を一定に保つように調整。

・電源18： 溶接用電源

・永久磁石20～23： 縦100mm、横100mm、厚さ8mm、フェライト製永久磁石4つを、図2

(a)に示すように配置。対向する永久磁石同士の最短距離は108mm。陰極11の最先端部縁端における磁束密度は7mT。

【0091】以上の製造装置を用いて、カーボンナノチューブを製造した。反応容器10内は減圧せず、101.325kPa（1気圧）の空気で行った。電極11、12間にアーク放電を行うため、はじめはコンタクトアーク処理を行い、放電開始後、電極11、12間を0.5mm～3mm程度離れた。電源18により印加した電圧は、18Vの直流電圧とした。以上の条件下で、約1分間アーク放電を行った。電流値は40Aであり、陰極11の最先端部面積に対する放電電流密度は、2.0A/mm<sup>2</sup>であった。

【0092】放電後、陰極11を取り出し、その最先端部を走査型電子顕微鏡で観察した。走査型電子顕微鏡観察には、日立製作所製走査型電子顕微鏡S-4500を使用した（他の走査型電子顕微鏡観察において同様）。走査型電子顕微鏡観察により、約3mm×3mmもの極めて広い領域に、高純度のカーボンナノチューブが生成していた。

【0093】陰極11の最先端部表面における、上記カーボンナノチューブが生成している領域の走査型電子顕微鏡撮影写真を、図5に示す（倍率20000倍）。図5の走査型電子顕微鏡撮影写真から、本発明により製造したカーボンナノチューブは、不純物の含有量が極めて少なく、極めて高純度であることがわかる。図5の走査型電子顕微鏡撮影写真から、その純度を見積もると、99%以上であることがわかった。なお、既述の如く、このときの断面撮影写真は、図4に示す通りである。

【0094】（比較例1）実施例1において、永久磁石20～23を配置せず、磁場を形成しなかったこと以外は、実施例1と全て同様の装置を用い、同様の条件で放電し、カーボンナノチューブの製造を行った。

【0095】放電後、実施例1と同様にして、陰極11を取り出し、その最先端部を走査型電子顕微鏡で観察し

18

たところ、カーボンナノチューブは極めて局所的にしか形成されていなかった。

【0096】陰極11の最先端部表面における、上記カーボンナノチューブが生成している局所的な領域の走査型電子顕微鏡撮影写真を、図6に示す（倍率20000倍）。図6の走査型電子顕微鏡撮影写真からわかるように、カーボンナノチューブが生成している領域においても不純物が共に堆積しており、実施例1に比べ大幅に純度および収量が劣るものであった。

【0097】（実施例2）実施例1において、永久磁石20～23の配置を図2（b）に示すようにしたこと以外は、実施例1と全て同様の装置を用い、同様の条件で放電し、カーボンナノチューブの製造を行った。このとき、陰極11の最先端部縁端における磁束密度は7mTであった。

【0098】放電後、実施例1と同様にして、陰極11を取り出し、その最先端部を走査型電子顕微鏡で観察したところ、実施例1に比べると狭い領域ながらも、約10μm四方の領域に、高純度のカーボンナノチューブが生成していた。

【0099】陰極11の最先端部表面における、上記カーボンナノチューブが生成している領域の走査型電子顕微鏡撮影写真を、図7に示す（倍率20000倍）。図7の走査型電子顕微鏡撮影写真から、カーボンナノチューブが生成している領域においては、不純物の含有量が少なく、高純度のカーボンナノチューブであることがわかる。

【0100】（実施例3）実施例1において、真空ポンプ14で反応容器10内を53kPaまで減圧したこと以外は、実施例1と全て同様の装置を用い、同様の条件で放電し、カーボンナノチューブの製造を行った。

【0101】放電後、実施例1と同様にして、陰極11を取り出し、その最先端部を走査型電子顕微鏡で観察したところ、約2mm四方もの広い領域に、高純度のカーボンナノチューブが生成していた。

【0102】陰極11の最先端部表面における、上記カーボンナノチューブが生成している領域の走査型電子顕微鏡撮影写真を、図8に示す（倍率20000倍）。図8の走査型電子顕微鏡撮影写真から、カーボンナノチューブが生成している領域においては、不純物の含有量が少なく、高純度のカーボンナノチューブであることがわかる。

【0103】（実施例4）実施例1において、真空ポンプ14で反応容器10内の空気を排気し、ガスポンベ17から窒素を導入して、圧力51kPaの窒素雰囲気としたこと以外は、実施例1と全て同様の装置を用い、同様の条件で放電し、カーボンナノチューブの製造を行った。

【0104】放電後、実施例1と同様にして、陰極11を取り出し、その最先端部を走査型電子顕微鏡で観察し

(11)

19

たところ、約2mm四方もの広い領域に、高純度のカーボンナノチューブが生成していた。

【0105】陰極11の最先端部表面における、上記カーボンナノチューブが生成している領域の走査型電子顕微鏡撮影写真を、図9に示す(倍率20000倍)。図9の走査型電子顕微鏡撮影写真から、カーボンナノチューブが生成している領域においては、不純物の含有量が少なく、高純度のカーボンナノチューブであることがわかる。

【0106】(実施例5) 実施例1において、真空ポンプ14で反応容器10内の空気を排気し、ガスポンプ17からアセトンを導入して、圧力40kPaのアセトン雰囲気としたこと以外は、実施例1と全く同様の装置を用い、同様の条件で放電し、炭素構造体の製造を行った。

【0107】放電後、実施例1と同様にして、陰極11を取り出し、その最先端部を走査型電子顕微鏡で観察したところ、約3mm四方もの極めて広い領域に、高純度の炭素構造体が生成していた。この炭素構造体は、カーボンナノチューブを中心軸とし、周りに炭素の構造体が成長したものである。

【0108】陰極11の最先端部表面における、上記炭素構造体が生成している領域の走査型電子顕微鏡撮影写真を、図10に示す(倍率10000倍)。図10の走査型電子顕微鏡撮影写真から、炭素構造体が生成している領域においては、不純物の含有量が少なく、高純度の炭素構造体であることがわかる。

【0109】(実施例6) 実施例1において、永久磁石20~23の代わりに、図3(b)に示す形状に類似した円筒形の永久磁石2つを、それぞれ電極11、12の周りに、電極11、12と同軸に配して磁場を形成したこと以外は、実施例1と全く同様の装置を用い、同様の条件で放電し、炭素構造体の製造を行った。このとき、陰極11の最先端部縁端における磁束密度は18mTであった。

【0110】放電後、実施例1と同様にして、陰極11を取り出し、その最先端部を走査型電子顕微鏡で観察したところ、1.2mm×300μmの領域に、高純度のカーボンナノチューブが生成していた。

【0111】陰極11の最先端部表面における、上記カーボンナノチューブが生成している領域の走査型電子顕微鏡撮影写真を、図11に示す(倍率10000倍)。図11の走査型電子顕微鏡撮影写真から、カーボンナノチューブが生成している領域においては、不純物の含有量が少なく、極めて高純度のカーボンナノチューブであることがわかる。

【0112】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、アモルファスカarbonやグラファイト粒子等の不純物濃度が低い、高純度のフラーレンやカーボンナノチューブ

20

等の炭素構造体を、工業的に効率良く低コストで合成することのできる炭素構造体の製造装置および製造方法を提供することができる。本発明の炭素構造体の製造装置および製造方法は、その構成が簡単であるにもかかわらず極めてその効果が大きいことから、工業的有用性は極めて高い。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、本発明の炭素構造体の製造装置の一例を示す図であり、(a)は模式断面図であり、(b)は(a)におけるA-A断面図である。

【図2】 図2は、図1(b)における永久磁石について、磁極を定めた場合の磁力線の状態を示す図であり、(a)は永久磁石20~23の全てが、S極を前記放電領域に対向させて配置させた状態を示す図であり、

(b)は隣り合う永久磁石が、交互に異なる極を放電領域に対向させて配置させた状態を示す図である。

【図3】 磁力線が前記放電電流の進行方向と略平行となって、放電プラズマ中の荷電粒子の運動を磁力線の方に規制された状態となる磁場空間の具体例を示す図であり、(a)は電磁石のコイルに電圧を印加した際に形成される磁力線の状態を示す斜視図であり、(b)は、電磁石を同軸上に離間させて配置し、各電磁石のコイルに電圧を印加した際に形成される磁力線の状態を示す斜視図である。

【図4】 実施例1において、陰極の最先端部表面に堆積したカーボンナノチューブについて、走査型電子顕微鏡で観察した断面撮影写真(倍率:5000倍)である。

【図5】 実施例1において、電極の最先端部表面における、上記カーボンナノチューブが生成している領域の走査型電子顕微鏡撮影写真(倍率:20000倍)である。

【図6】 比較例1において、電極の最先端部表面における、上記カーボンナノチューブが生成している領域の走査型電子顕微鏡撮影写真(倍率:20000倍)である。

【図7】 実施例2において、電極の最先端部表面における、上記カーボンナノチューブが生成している領域の走査型電子顕微鏡撮影写真(倍率:20000倍)である。

【図8】 実施例3において、電極の最先端部表面における、上記カーボンナノチューブが生成している領域の走査型電子顕微鏡撮影写真(倍率:20000倍)である。

【図9】 実施例4において、電極の最先端部表面における、上記カーボンナノチューブが生成している領域の走査型電子顕微鏡撮影写真(倍率:20000倍)である。

【図10】 実施例5において、電極の最先端部表面における、上記カーボンナノチューブが生成している領域

(12)

21

の走査型電子顕微鏡撮影写真（倍率：10000倍）である。

【図11】 実施例6において、電極の最先端部表面における、上記カーボンナノチューブが生成している領域の走査型電子顕微鏡撮影写真（倍率：20000倍）である。

【符号の説明】

10 反応容器

11 陰極（電極）

12 陽極（電極）

13 可動装置

14 真空ポンプ

15 導入管

17 ガスボンベ

18 電源

19 バルブ

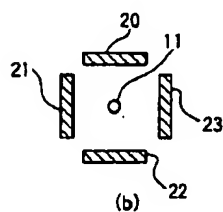
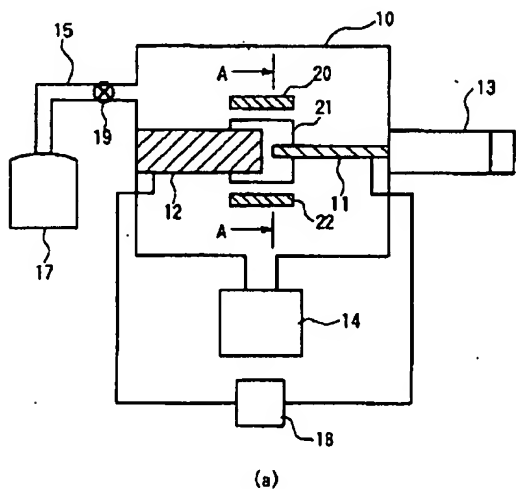
20～23 永久磁石

24、24a、24b 円筒体

26、26a、26b コイル

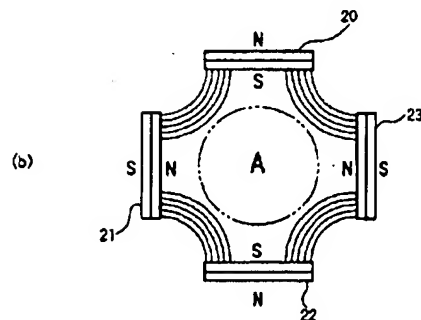
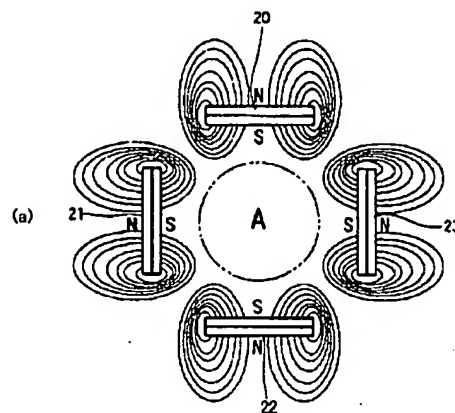
28、28a、28b 電磁石

【図1】



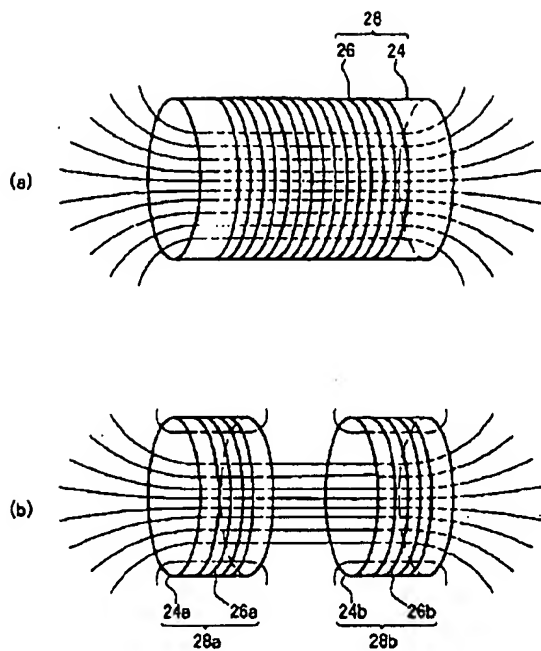
22

【図2】



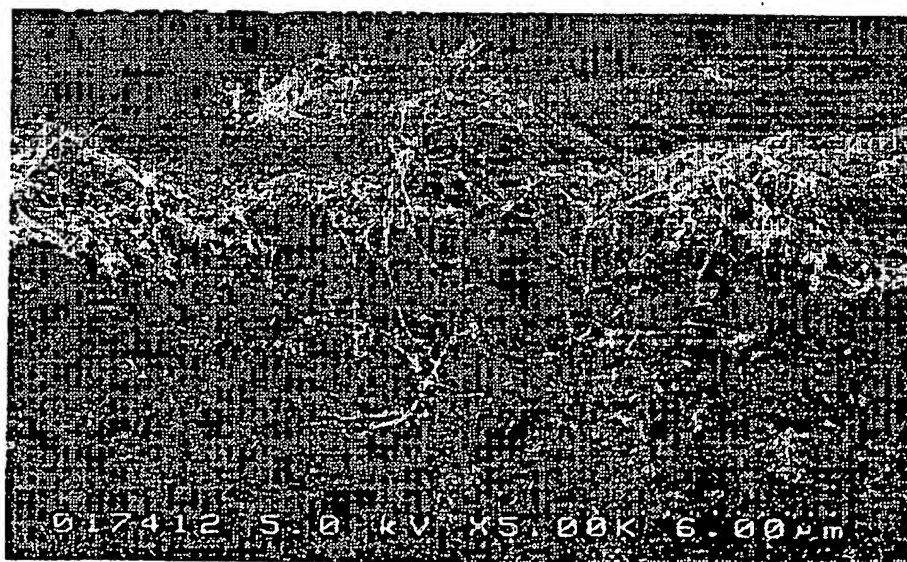
(13)

【図3】



【図4】

# 陰極断面SEM写真

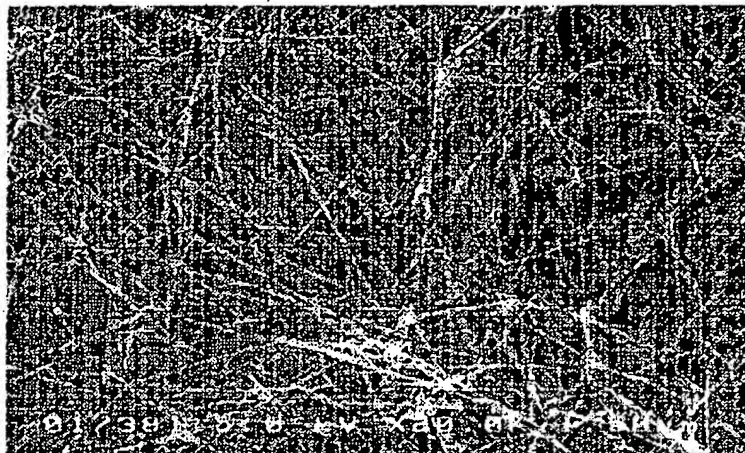




(14)

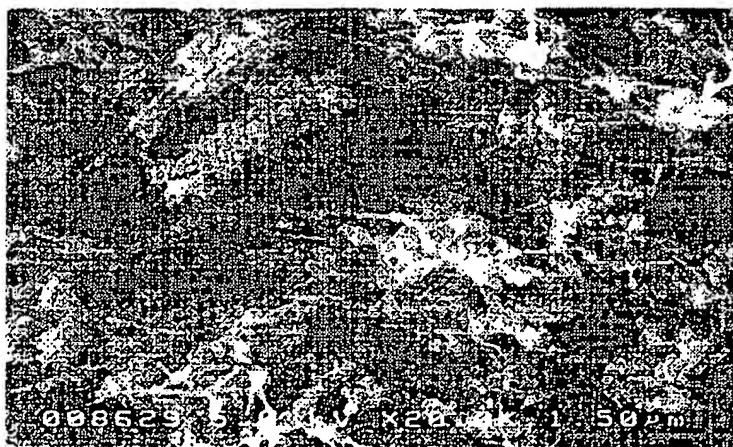
【図5】

実施例1



【図6】

比較例1 (磁場なし)

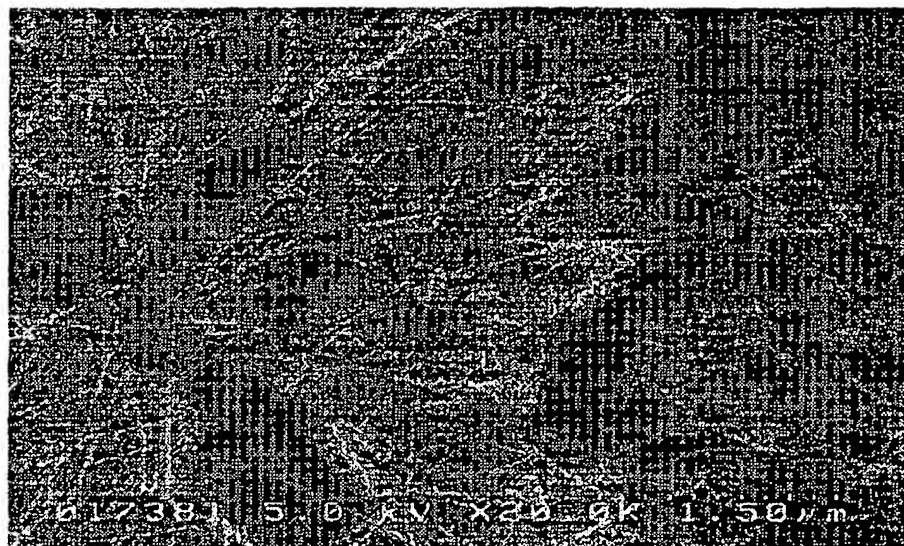




(15)

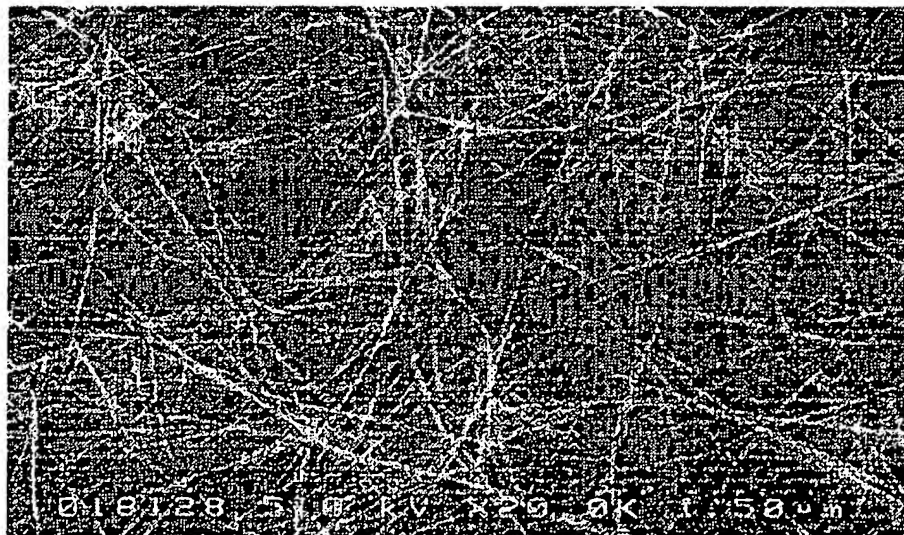
【図7】

実施例2



【図8】

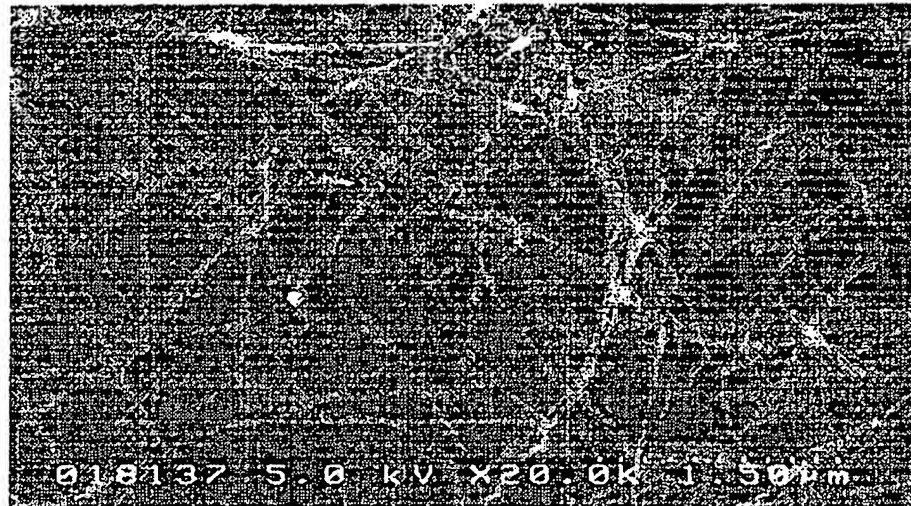
実施例3



(16)

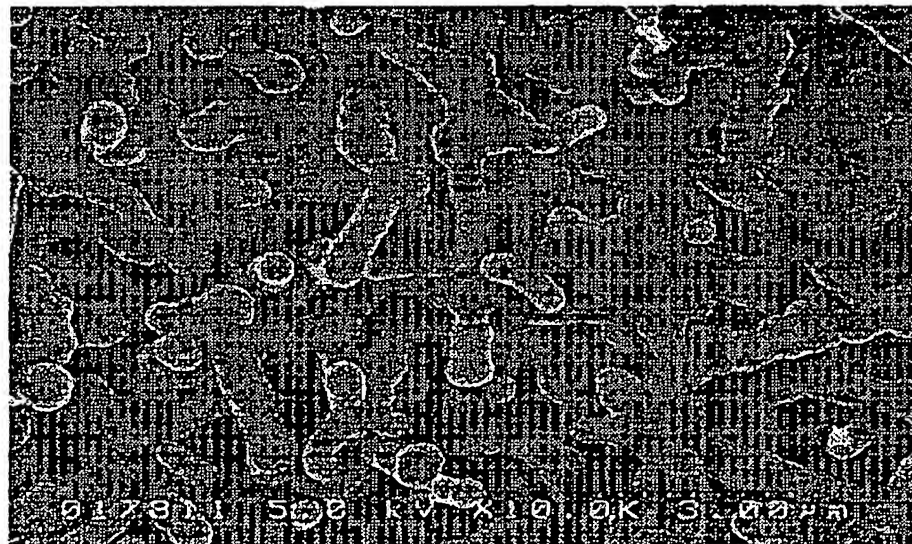
【図9】

実施例4



【図10】

実施例5



(17)

【図11】

実施例6



フロントページの続き

(72) 発明者 清水 正昭  
神奈川県足柄上郡中井町境430グリーンテ  
クなかい 富士ゼロックス株式会社内

Fターム(参考) 4G046 CC06 CC09  
4G075 AA23 CA15 CA42 CA47 CA65  
DA02 DA18 EB01 EC21 ED13

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**